

Synthese, Charakterisierung und Anwendungen von Metall-Nanopartikeln nach Fixierung auf N-dotiertem Kohlenstoff: Katalyse jenseits der Elektrochemie

Lin He, Florian Weniger, Helfried Neumann und Matthias Beller*

Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse ·
N-dotierter Kohlenstoff · Nanopartikel · Single-Site-
Katalysatoren

Professor K. Barry Sharpless
zum 75. Geburtstag gewidmet

Metall-Nanopartikel, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert wurden, haben sich als neuartige Katalysatoren für verschiedene organische Umwandlungen herausgestellt. In diesem Kurzaufsatz werden Strategien für die Synthese von auf N-dotiertem Kohlenstoff fixierten Metallkompositen und ihre Charakterisierung nach neuestem Stand der Technik beschrieben. Die katalytischen Anwendungen dieser faszinierenden Materialien für industriell relevante Reaktionen wie Oxidationen, Hydrierungen, die Fischer–Tropsch-Synthese und die H_2 -Entwicklung werden zusammengefasst. Zudem werden die Auswirkungen eines N-Einbaus in die verschiedenen katalytischen Systeme verdeutlicht.

1. Einleitung

Katalyse ist die Schlüsseltechnologie für selektive und energieeffiziente Umwandlungen von fossilen wie erneuerbaren Rohstoffquellen.^[1] Heutzutage basieren 85–90 % aller modernen Prozesse in der chemischen Industrie auf Katalysatoren, die in der Lage sind, die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion zu steuern.^[2] Ungeachtet der erheblichen Mühen bezüglich Nachhaltigkeit in der Chemie des vergangenen Jahrhunderts ist die Entwicklung neuer Katalysatoren nach wie vor ebenso entscheidend für spezialisierte Anwendungen wie die elektrochemische Katalyse und die Produktion von Feinchemikalien wie für das weite Anwendungsfeld der „Bulk-Chemie“. Vergleicht man molekular aufgebaute homogene Metallkomplexe mit strukturell weniger gut verstandenen Heterogenkatalysatoren, sind die letztgenannten meist stabiler, robuster und können leichter zurückgewonnen werden.^[3]

[*] Dr. L. He, F. Weniger, Dr. H. Neumann, Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse an der
Universität Rostock e.V.
Albert-Einstein-Straße 29a
18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201603198> zu finden.

Allgemein sind stabile anorganische Oxide, z.B. Al_2O_3 und SiO_2 , gewünschte Träger für Heterogenkatalysatoren.^[4] Außer diesen herkömmlichen Materialien finden auch Kohlenstoff-basierte Träger wegen ihrer vielversprechenden Eigenschaften, wie ihrer mikroporösen Struktur, einer exzellenten elektrischen Leitfähigkeit und ihrer hohen Stabilität, verbreitete Anwendung.^[5] Trotz des inerten Charakters von reinem Kohlenstoff können bereits geringfügige Strukturveränderungen der Oberfläche seine Natur in den konzipierten katalytischen Systemen entscheidend verändern. In diesem Zusammenhang bietet eine substituierende Heteroatomdotierung der Kohlenstoffmatrix einen einfachen Weg, die intrinsische Reaktivität der aktiven (Metall-)Stellen fein abzustimmen.^[6] Unter den verschiedenen Dotanden (z.B. B, P, F oder S) ist N das am intensivsten untersuchte Element. Tatsächlich reicht die Entwicklung von N-dotierten Kohlenstoffmaterialien bis in die frühen 1960er Jahre zurück.^[7] So hat der Erfolg von Jasinski^[7] mit der Verwendung von Metallophthalocyaninen (Metall-Pcs) als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction, ORR) weitere Untersuchungen zur Synthese von auf N-dotiertem Kohlenstoff fixierten Metallkompositen stimuliert.^[8] Mit diesen faszinierenden Materialien wurden in der letzten Dekade bei vielen industriell wichtigen Umwandlungen,^[9] wie Oxidationen, Reduktionen, der Fischer–Tropsch-Synthese und der H_2 -Entwicklung, wichtige Fortschritte erzielt.

Wir besprechen hier Metall/Metalloxid-Nanopartikel (Metall-NPs), die durch N-dotierte Kohlenstoffträger modifiziert sind, als vielversprechende Katalysatoren für verschiedene praktische Anwendungen, wobei das Gewicht auf

der rasanten Entwicklung seit 2010 liegt. Da die Verwendung der Materialien in der Elektrochemie außerhalb des Umfangs dieses Kurzaufsatzes liegt, sei der Leser an dieser Stelle auf die gerade erschienenen, exzellenten Übersichtsarbeiten^[10] zu diesem Gebiet verwiesen.

Die verbreiteten Bindungsformen von N-Dotanden in einer gegebenen Kohlenstoffmatrix sind Pyridin-, Pyrrol-, graphitische (quartäre) und Pyridin-N-oxid-Formen (Abbildung 1a).^[11] Pyridin-N-Atome befinden sich an den Kanten oder in Fehlstellen von graphitischen Kohlenstoffschichten, während Pyrrol-N-Atome Teil des Fünfrings sind. Graphitische (quartäre) N-Atome bezeichnen N-Atome, die C-Atome in der Kohlenstoffebene ersetzen. Zu berücksichtigen ist, dass der Einschluss von N-Dotanden Fehlstellen oder andere

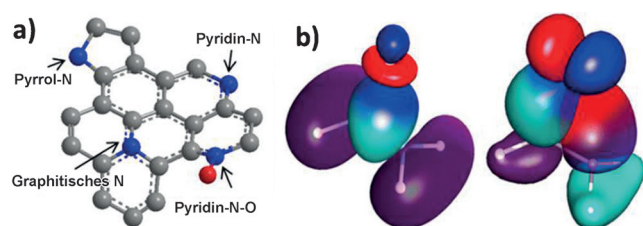


Abbildung 1. a) Häufige Bindungssituationen von N-Atomen in Kohlenstoffmatrices. b) Vorgeschlagene Metall-N-Wechselwirkung: σ -Bindung zwischen einem leeren Metall-d-Orbital (negative Wolke blau und positive Wolke rot) und einem gefüllten π -Orbital (negative Wolke hellblau und positive Wolke violett) des Trägers; π -Rückbindung zwischen einem gefüllten Metall-d-Orbital und einem leeren π^* -antibindenden Orbital des Trägers. Adaptiert aus Lit. [15], einem unter der Creative-Commons-Attribution-Licence (CC-BY) publizierten Open-Access-Artikel.

Defekte im Graphitgitter herbeiführen kann, wenn auch die Art der Defekte unklar bleibt.

Einmal eingebracht beeinflussen N-Atome die Eigenschaften der ursprünglichen Kohlenstoffmaterialien und der trägerfixierten Metall(oxid)-NPs in mehrfacher Hinsicht:

- 1) Theoretische^[12] und experimentelle Untersuchungen^[13] legen nahe, dass fehlerhafte C-N-Positionen und N-Einschlüsse als aktive Zentren für die Keimbildung und das Wachsen von Metall-NPs wirken können.
- 2) In den meisten Fällen ist die Bindungsenergie für die Bindung von Metallspezies an den N-dotierten Kohlenstoffträger hoch,^[14] woraus sich eine verbesserte Stabilität der betreffenden Katalysatoren ergibt. Arrigo et al.^[15] haben vorgeschlagen, dass die Wechselwirkung von N-Spezies mit einem Metallzentrum eine Hybridbildung der π -Orbitale von N mit den d-Orbitalen des Übergangsmetalls umfasst (Abbildung 1b). Zudem mag die beobachtete, verstärkte Metall-Träger-Wechselwirkung vom engen Kontakt mit den N-induzierten Defekten herrühren.^[16]
- 3) Noch verblüffender ist, dass Subnanocluster und sogar einzelne Metallatome (wie Pd^[15] und Co^[17]) durch N-dotierte Kohlenstoffträger stabilisiert werden können. Zu einem gewissen Grad ist die Bildung isolierter Metallspezies, die an N-Zentren gebunden sind, verwandt mit der Fähigkeit des Metalls, Komplexe mit Stickstoffliganden zu bilden.^[15] In diesem Sinn können N-dotierte Kohlenstoffmaterialien als „Feststoffliganden“ angesehen werden.
- 4) Schließlich führen der Grenzflächen-Ladungsübergang an der Metall-Träger-Bindungsstelle und/oder der einstell-



Lin He erhielt den B.Sc. in Chemie 2005 von der Lanzhou University (China) und promovierte 2013 unter der Anleitung von Yong Cao an der Fudan University. Seitdem ist sie am LIKAT in Matthias Bellers Gruppe als Postdoktorandin tätig. Ihr gegenwärtiges Forschungsinteresse konzentriert sich auf die angewandte Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalyse für Carbonylierungen und Fluoralkylierungen. Im Herbst 2016 wird sie nach China zurückkehren, um dort eigenständig Forschungsprojekte durchzuführen.



Helfried Neumann beendete seine Promotionsarbeit 1995 unter der Anleitung von Rainer Herges und Paul von Ragué Schleyer an der Universität Erlangen. 1996 wechselte er zum Institut für Organische Katalyse in Rostock (IfOK, später umbenannt in Leibniz-Institut für Katalyse e.V.) und ist dort seit 1998 Projektleiter. Seine derzeitigen Forschungsaktivitäten betreffen Carbonylierungsreaktionen, das „Wasserstoff-Entnahme-Konzept“, Perfluoralkylierung von Arenen und die Entwicklung neuer Liganden.



Florian Weniger erhielt 2009 den B.Sc. unter der Anleitung von Roderich Süßmuth in seiner Geburtsstadt Berlin an der dortigen TU; Thema war die Synthese von nichtnatürlichen Aminosäuren. Danach wechselte er für die Master-Arbeit nach Rostock in die Gruppe von Peter Langer und Peter Ehlers. 2015 begann er seine Dissertation in Matthias Bellers Gruppe am LIKAT im Rahmen einer Kooperation mit Lonza (Schweiz).



Matthias Beller erhielt den Doktorgrad 1989 unter der Anleitung von Lutz F. Tietze an der Universität Göttingen. Im Anschluss an ein Postdoktorat bei Barry Sharpless am MIT sammelte er Industrieerfahrung bei der Hoechst AG in Frankfurt. Seine akademische Laufbahn begann er als Professor für anorganische Chemie an der TU München. 1998 wurde er zum Leiter des IfOK in Rostock berufen, und seit 2006 ist er Direktor des LIKAT. Seine Forschungsarbeiten behandeln die angewandte homogene und heterogene Katalyse für die Synthese von Fein- und Großchemikalien wie auch Energietechnologien.

bare Säure-Base-Charakter der Trägeroberfläche^[18] zu einer einzigartigen Metall-Träger-Reaktant-Wechselwirkung. Vermutlich kommt es sogar zu einer Wechselwirkung der verschiedenen Effekte; als Ergebnis ist eine verbesserte katalytische Leistungsfähigkeit der auf N-dotiertem Kohlenstoff fixierten Metall-NPs gegenüber jener der nichtdotierten Analoga festzustellen.

2. Synthese von auf N-dotiertem Kohlenstoff fixierten Metall-NPs

Für die Fixierung von Metall-Nanopartikeln auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien können zwei Varianten unterschieden werden: 1) Fixierung des Metalls auf vorgefertigten N-dotierten Kohlenstoffmaterialien; und 2) simultane Bildung von Metall- und N-Spezies auf den Kohlenstoffträgern.

Hat man bereits N-dotierte Kohlenstoffmaterialien zur Hand, bieten Methoden zu nachträglichen Beladung, wie Imprägnierung^[19] und Anlagerungs-Ausfällungen,^[20] leicht gangbare Wege für die Herstellung trägerfixierter Metallkatalysatoren. Metallorganische Gasphasenabscheidung (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) wurde gleichfalls für die Herstellung von Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Nanostrukturen aus metallorganischen Vorstufen eingesetzt.^[21] Bei diesen Verfahren ist die Oberflächenchemie des Trägers für die Immobilisierung entscheidend. Die eingebauten N-Atome verleihen den Kohlenstoffatomen eine erhöhte Basizität und Hydrophilie, wodurch die Abscheidung vereinzelter Metallatome begünstigt wird. Beim Imprägnierungsverfahren werden im Allgemeinen Metallsalze mit H₂ zum metallischen Zustand reduziert.^[22] Alternativ wird dieser Reduktionsschritt mit einem Reduktionsmittel wie NaBH₄^[23] bei tiefer Temperatur durchgeführt. In Einzelfällen tritt der N-dotierte Kohlenstoff selbst als mildes Reduktionsmittel auf. Beispielsweise erfolgt die Reduktion von H₂AuCl₄ zu Au⁰ auf der Oberfläche von N-dotiertem Graphen ohne zusätzliches Reduktionsmittel.^[24]

Metallkatalysatoren auf N-modifizierten Kohlenstoffträgern kann man auch durch Pyrolyseverfahren erhalten.^[25] Hierfür sind Metall-N₄-Makrocyclus-Komplexe^[26] geeignete Vorstufen. Im Verlauf des Pyrolyseprozesses wird die Struktur der Metall-N₄-Einheit teilweise oder vollständig zersetzt, wobei sich die aktiven Metall-NPs entwickeln. Jüngere Arbeiten zeigen, dass die Pyrolyse einer Mischung von Metallsalzen und Stickstoffquellen sowie Kohlenstoff bei hohen Temperaturen (600–1000°C) ähnliche N-dotierte Kohlenstoff-fixierte Metall-Nanokatalysatoren liefert.^[8] Im letztgenannten Fall können kostengünstige und leicht verfügbare anorganische Metallsalze, wie Acetate, Sulfate und Chloride, eingesetzt werden. Zu den meistgenutzten Stickstoffquellen zählen Melamin, 1,10-Phenanthrolin (phen), Dicyandiamid, Tripyridyl und Triazin. Je nach den eingesetzten Materialien werden die Mikrostrukturen der Katalysatoren modifiziert, und es lässt sich ein deutlich unterschiedliches katalytisches Verhalten feststellen.^[27]

Darüber hinaus sind Templatmethoden nützlich für die Synthese N-dotierter Kohlenstoff-fixierter Metall(oxid)-NPs.

Dieser Bottom-up-Ansatz beruht auf der Vorstellung, dass die Struktur des resultierenden Stoffs teilweise durch den vorgegebenen, begrenzten Raum der Matrix bestimmt ist. In diesem Zusammenhang haben sich Metall-organische Gerüste (metall-organic frameworks, MOFs),^[28] die Metallionen und organische Linker enthalten, als ideale und „selbststopfernde“ Template mit hervorragend steuerbarer Struktur herausgestellt. Beispielsweise wurde ein Zeolith-artiges MOF, Co(2-methylimidazol)₂ (ZIF-67), als Vorstufe zur Generierung von Co-NPs mit Oberflächen-oxidierten CoO-Spezies auf N-dotiertem Kohlenstoff eingesetzt (Abbildung 2).^[29]

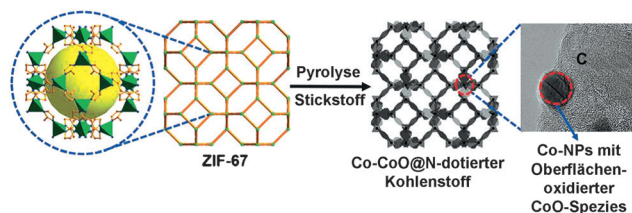


Abbildung 2. Synthese von Co-CoO@N-dotierten Kohlenstoff-Nanokompositen durch Pyrolyse von ZIF-67. Wiedergabe aus Lit. [29a] mit Genehmigung der RSC.

3. Textureigenschaften und Charakterisierung von auf N-dotiertem Kohlenstoff fixierten Metall-NPs

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert sind, werden mit einer Vielzahl hochentwickelter analytischer Methoden untersucht. Wir beschränken uns hier auf solche Charakterisierungen, die Schlüsselinformationen über die einzigartigen Eigenschaften der N-dotierten Kohlenstoffmaterialien und die spezielle Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Träger liefern können (Tabelle 1 und Abbildung 1).

Zur Charakterisierung der elektronischen Struktur dotierter N-Atome und ihrer Verteilung ist die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wichtig. Nach der mathematischen Auflösung der N1s-XPS-Signale wurden die Bindungsenergien von ca. (398.6 ± 0.3), (400.5 ± 0.3), (401.3 ± 0.3) eV sowie 403–404 eV Pyridin-, Pyrrol- oder graphitischen (quartären) N-Atomen bzw. verschiedenen N-Oxid-Spezies zugeordnet.^[11] Um Informationen über die elektronische Struktur von N-dotierten Proben zu erhalten, kann XANES-Spektroskopie eingesetzt werden, auch NEXAFS-Spektroskopie genannt (XANES = X-ray absorption near-edge structure, NEXAFS = near-edge X-ray absorption fine structure).^[15] Zum Beispiel zeigten die N-K-Kanten-Spektren von N-dotierten Kohlenstoffmaterialien zwei Signale bei ca. 399 und 401 eV, die als Resonanzen von Pyridin-N-Atomen und graphitischen N-Atomen angesehen werden.^[15] Der Typ und Gehalt der N-Atome in N-dotierten Kohlenstoffmaterialien kann gleichfalls mittels EELS-Spektroskopie (EELS = electron energy-loss spectroscopy) abgeschätzt werden.^[30] So ergaben die EELS-Spektren von N-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen (N-CNTs), entstanden

Tabelle 1: Standardtechniken zur Charakterisierung der Textureigenschaften von Metall-NPs, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert sind.

<u>Struktur dotierter N-Atome und ihre Verteilung</u>		
XPS:	398.6 ± 0.3 eV	pyridinisches N
N1s	400.5 ± 0.3 eV	pyrrolisches N
	401.3 ± 0.3 eV	graphitisches N
	403-404 eV	N-Oxid-Formen
XANES:	ca. 399 eV	pyridinisches N
N K-Kante	ca. 401 eV	graphitisches N
EELS:	ca. 399 eV	pyridinisches N
	Energieverlust der N-K-Kante	ca. 401 eV
	ca. 408 eV	pyrrolisches N
<u>graphitische Natur und Defektkonz.</u>		
Raman:	ca. 1500-1600 cm ⁻¹	G-Bande
	ca. 1350 cm ⁻¹	D-Bande
<u>kristalline Gesamtstruktur</u>		<u>Koordinationszahlen</u>
XRD und XANES		EXAFS
<u>Morphologie</u>		
TEM, SEM, HRTEM, HAADF-STEM, STM, AFM		
<u>Reduktionsverhalten</u>		<u>Ladungstransporteigenschaften</u>
TPR		XPS, EPR

durch Pyrolyse von FePc bei 900 °C, zwei scharfe π^* -Signale bei ca. 398.7 und 400.7 eV, die man durch die Koexistenz von pyridinischem und graphitischem Stickstoff erklärt hat.^[31] Für die Co/N-C-Katalysatoren, erhalten durch Pyrolyse von Cophen-Komplexen, bestätigte die bei ca. 408 eV zentrierte Schulter die Gegenwart pentagonaler Defekte, woraus das Vorhandensein von Pyrrol-N-Atomen abgeleitet wurde.^[30]

Weithin wird die Raman-Spektroskopie,^[32] eine empfindliche Methode zum Nachweis von Heteroatomeinschlüssen in Kohlenstoff, zur Untersuchung der graphitischen Natur von Kohlenstoff und der Konzentration von Defekten in Kohlenstoffmaterialien eingesetzt. Zwei charakteristische Hauptbanden werden als G-Bande (1500–1600 cm⁻¹) und D-Bande (ca. 1350 cm⁻¹) bezeichnet.^[33] Die erste Bande stammt von der Streckung der C-C-Bindungen innerhalb der Graphenebene, die zweite von Defekten. Im Sinne einer quantitativen Auswertung lässt sich das Intensitätsverhältnis der D- und G-Banden, I_D/I_G , als Maß für die Defektdichte auffassen. Typischerweise steigt der I_D/I_G -Wert mit der Konzentration der N-Dotanden.^[32]

Zur generellen Bestimmung der kristallinen Struktur sind Röntgenbeugung (XRD)^[34] und XANES-Mesungen^[35] für die Bestimmung der Oxidationsstufe, der Struktur und der örtlichen Symmetrie des Metallkatalysators aussagekräftig. Zur Bestimmung der Koordinationszahl und der Bindungslängen ist die EXAFS-Spektroskopie (EXAFS = extended X-ray absorption fine structure) von Nutzen.^[36] Diese Röntgenverfahren werden zur Abschätzung der Partikelgröße und -verteilung und hieraus wiederum zur Bestimmung der Metall-

dispersion verwendet;^[37] diese ist definiert als der Anteil der Metallatome auf der Oberfläche. Die Metallocdispersion bestimmt ganz wesentlich die katalytischen Eigenschaften eines gegebenen Materials.

Um die Morphologie von Katalysatoren untersuchen zu können, werden elektronenmikroskopische Methoden^[38] wie Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM), Rastertransmissionselektronenmikroskopie (scanning transmission electron microscopy, STEM) und HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) verwendet und liefern entscheidende Informationen. Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM)^[39] und Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)^[40] sind gleichfalls nützlich für eine detaillierte Betrachtung von Oberflächen. Des Weiteren ermöglicht die energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) eine zerstörungsfreie Elementaranalyse und kann mit SEM, TEM und STEM integriert und kombiniert werden.^[41] Dank apparativer Weiterentwicklungen bei den Mikroskopen können heutzutage ultrafeine Cluster oder sogar isolierte Atome auf Oberflächen charakterisiert werden. Zum Beispiel haben Zhang, Liu et al. mittels HAADF-STEM eine große Anzahl einzelner Co-Atome auf N-dotiertem Kohlenstoff nachgewiesen.^[17]

Für die Charakterisierung von Metallkatalysatoren, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert sind, wird zur Ermittlung der Oxidationsstufe der Metallspezies und der entsprechenden Metall-Träger-Wechselwirkung eine Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) eingesetzt.^[37] Beispielsweise ist der Reduktionsgrad von Ru nach Adsorption auf N-dotierten Kohlenstoffnanofasern (N-CNFs) größer als auf nichtdotierten CNFs, woraus sich eine starke Wechselwirkung der Metallspezies mit dem Stickstoff-haltigen Träger ableiten lässt.^[42] Zudem zeigen XPS-Spektren von Metalloberflächenspezies normalerweise eine deutliche Änderung der Bindungsenergie, sodass man einen Elektronenübergang annehmen kann. In manchen Fällen kann Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic spectroscopy, EPR) einen direkten Beleg für die Generierung von Heteroverknüpfungen liefern. Beispielsweise haben N-dotierte mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (NMCs) ein typisches EPR-Signal mit einem g-Faktor von 2.0. Nach Abscheidung von Cobalt war dieses EPR-Signal verschwunden, was auf einen direkten Grenzflächen-Elektronenübergang hinweist.^[43]

4. Anwendungen in der Katalyse

4.1. Katalytische Oxidationen

4.1.1. CO-Oxidation

Als einfache Testreaktion, um die Auswirkung von N-Dotanden auf die katalytischen Eigenschaften von trägerfixierten Metallpartikeln zu ermitteln, wurde die CO-Oxidation untersucht. Arrigo et al.^[15] erkannten, dass thermisch stabile graphitische N-Atome in N-CNTs als Andockstellen für

elektronisch modifizierte Pd-NPs wirkten, mit dem Resultat einer verstärkten Aktivität für die CO-Oxidation. Boronin et al.^[44] deckten auf, dass Pd-NPs auf N-CNFs (Pd/N-CNFs) mehr Defekte enthielten und elektrisch leitfähiger waren (Pd/N-CNFs: 1750 S m^{-1}) als im nicht N-dotierten Fall (Pd/CNFs: 1250 S m^{-1} bei 300°C), wodurch die Eigenschaften trägerfixierter Pd-Spezies bestimmt wurden. Nach Abschluss der Temperatur-gesteuerten $\text{CO} + \text{O}_2$ -Reaktion wurde eine geringe Menge an ultrakleinen Pd-NPs (ca. 1 nm) nur auf O_2 -behandelten Pd/N-CNFs gefunden. Die Autoren nahmen an, dass Pd-NPs eine Neigung zur Anlagerung an die N-angereicherten Stellen von N-CNFs zeigten. Die Vorteile von N-CNFs für die Anlagerung von Pt-Katalysatoren (somit Pt/N-CNFs) wurden von der Gruppe ebenfalls ermittelt.^[45] Für die erhöhte Aktivität der zuletzt genannten Pt/N-CNF-Proben für die CO-Oxidation wurden zwei plausible Hauptgründe angeführt: 1) Durch vermehrte N-Dotierung (0–7.5 Gew.-%) verringerte sich die Pt-Partikelgröße von 6.8 auf 2.2 nm, und 2) die N-dotierten Stellen auf der CNF-Oberfläche vermittelten die Adsorption von O_2 .

Modellstudien von Meng et al.^[46] lassen für PtN_3 -Domänen auf N-dotiertem Graphen eine hohe katalytische Reaktivität für die CO-Oxidation erwarten. Die berechnete Diffusionsbarriere von Pt-Atomen auf N-dotiertem Graphen (ca. 2.97 eV) war viel größer als die von Pt-Atomen auf Graphen (ca. 0.14 eV). Diese Befunde legten den Schluss nahe, dass Sinterung und Aggregation einzelner deponierter, als PtN_3 gebundener Pt-Atome unter den herkömmlichen Reaktionsbedingungen unterdrückt würden. Die hohe katalytische Aktivität der PtN_3 -Zentren wurde auf vorteilhafte Pt-N-Grenzflächen-Wechselwirkungen zurückgeführt, die möglicherweise die Aktivierung von O_2 herbeiführen. Im Unterschied zum Katalysatormodell von Meng et al. wählten Lu, Yang et al.^[47] für Pt-Einzelatomkatalysatoren einen Graphenträger, bei dem vier C-Atome durch ein N-Atom ersetzt waren (Tet-NG). Ihren Daten zufolge beträgt die Diffusionsbarriere für auf Tet-NG fixiertes Platin 1.65 eV (Abbildung 3) und ist damit 0.26 eV höher als bei Verwendung von Tri-NG, in dem drei C-Atome des Graphens durch N-Atome ersetzt sind. Zudem war die Bindungsenergie für die Bindung eines einzelnen Pt-Atoms an Tet-NG (3.41 eV) etwas größer als die für ein Pt-Dimer (3.03 eV), woran die Neigung von Pt-Atomen zu erkennen ist, sich auf Tet-NG monoatomar abzusetzen. Unter dem Gesichtspunkt der Energiebarrieren sollte ein solcher stabiler, einatomiger Katalysator für die Oxidation von CO hervorragend geeignet sein.

4.1.2. Flüssigphasenoxidationen

Unter Einbeziehung N-dotierter Kohlenstoffmaterialien als heterogener N-Donorliganden verwendeten Wang et al.^[48] Pd-NPs, die auf nanoporösem, N-dotiertem Kohlenstoff fixiert waren, für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Eindrucksvolle Turnover-Frequenzen (TOFs) ließen sich für die Indanoxidation mit Luft (TOF bis 863 h^{-1}) und für die 1-Phenylethanol-Oxidation mit 1 atm O_2 ($> 210000 \text{ h}^{-1}$) erzielen (Schema 1). Man nimmt an, dass die hohe katalytische Aktivität teilweise aus der speziellen

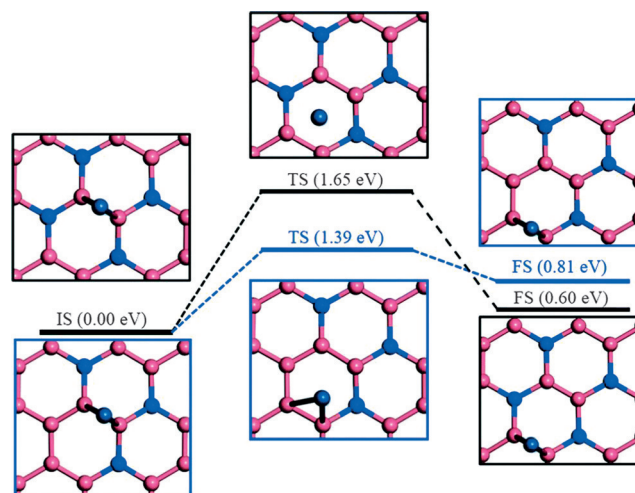
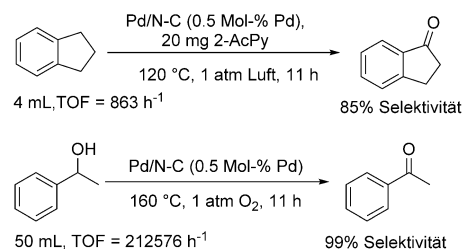


Abbildung 3. Als wahrscheinlich erachteter Mechanismus der Diffusion von Pt auf Tri-NG (blaue Linie) und Tet-NG (schwarze Linie). IS = Initial State (Anfangszustand), FS = Final State (Endzustand), TS = Transition State (Übergangszustand). Wiedergabe aus Lit. [47] mit Genehmigung der RSC.



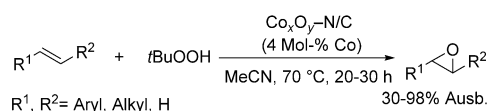
Schema 1. Pd-katalysierte aerobe Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

Struktur der Träger-Substrat-Anbindung für die Adsorption der Reaktanten herrührt.

Yu et al.^[49] und Yuan et al.^[50] zeigten unabhängig voneinander, dass Pt/N-CNTs effizient die aerobe Oxidation von Glycerin katalysieren, was für die Erschließung von Biomasse interessant ist. Wie gefunden wurde, verbessert die N-Dotierung des Trägers die Dispersion der Pt-NPs. Im Fall von Au-Katalysatoren^[51] kam es zur vermehrten Metallsinterung, indem durch Einschluss von Stickstoff in den Träger (Kohlenstoffkugeln, CSs) die Oberflächen-Elektronendichte der N-CSs erhöht wurde. Die Au/N-CS-Katalysatoren mit größeren Au-Partikeln (10.5–13.1 nm) förderten die Oxidation der sekundären OH-Gruppe von Glycerin, während eine Au/CS-Probe mit kleinerer Au-Partikelgröße (4.2 nm) die Oxidation der primären OH-Gruppen begünstigte.

Mit der Absicht, Nichtedelmetall-Katalysatoren für gewünschte Oxidationen zu gewinnen, entwickelte unsere Gruppe ein Pyrolyseverfahren zur Synthese Co- und Fe-nanostrukturierter Katalysatoren ausgehend von definierten metallorganischen Komplexen.^[52] Wir nahmen an, dass molekulare Präkatalysatoren mit Stickstoffliganden für eine simultane Generierung von Metall/Metalloxyd-Partikeln in Kontakt mit in situ gebildetem, N-dotiertem Graphen geeignet sein könnten. Insbesondere die Vielzahl an Aminen, die

als Liganden verfügbar sind, erweitert enorm die Möglichkeiten zur Herstellung neuer Heterogenkatalysatoren. Durch den Einsatz von $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-N/C}$ -Katalysatoren wurde eine allgemeine Epoxidierungsmethode mit *t*BuOOH (*tert*-Butylhydroperoxid, TBHP) als Oxidationsmittel entwickelt (Schema 2).^[53] Verschiedene end- und mittelständige Olefine, darunter Vitamin- und Cholesterolderivate, wurden in moderaten bis guten Ausbeuten in die entsprechenden Epoxide überführt. Bei Regenerierung des Katalysators war keine entscheidende Verringerung der Aktivität oder Änderung der Struktur festzustellen.



Schema 2. Cobalt-katalysierte Epoxidierung von Alkenen.

Vor kurzem wurde Co/N-C auf anorganischen Trägern (z.B. Ruß, SiO_2 und CeO_2) für die Oxidation von Ethylbenzol,^[54] Styrol^[55] und Alkoholen getestet.^[28] Das Vorhandensein eines Redoxzyklus zwischen Ce^{3+} und Ce^{4+} in CeO_2 ermöglicht die Bildung von hochvalenten Cobaltionen und damit der CoN_x -Stellen, von denen man annimmt, dass sie die katalytische Aktivität für die aerobe Oxidation von Ethylbenzol herbeiführen.^[54]

Stahl und Iosub sowie unsere Gruppe zeigten, dass oxidische CoO_x -^[56] bzw. FeO_x -haltige NPs,^[57] die auf N-dotiertem Kohlenstoff fixiert sind, vielversprechende Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von N-Heterocyclen sind. Hervorzuheben ist, dass nur 0.18 Mol-% Fe relativ zum Substrat für die angestrebte Umwandlung ausreichten. Im Fall der Fe-Proben war eine Säurebehandlung für die Gewinnung selektiver Katalysatoren entscheidend (Abbildung 4). Für 1,2,3,4-

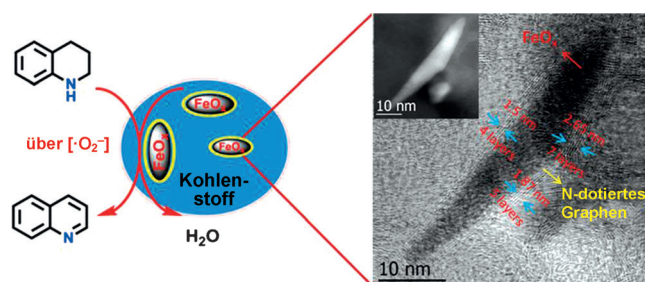


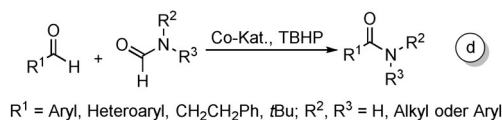
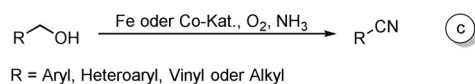
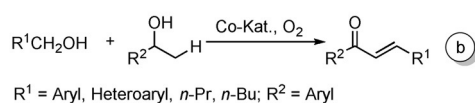
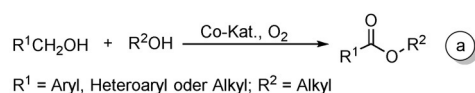
Abbildung 4. Fe/N-dotierte Graphen-Kern-Schale-Katalysatoren für oxidative Dehydrierungen von N-Heterocyclen. Wiedergabe aus Lit. [57] mit Genehmigung der ACS.

Tetrahydrochinolin als Modellsubstrat wurde die hohe Selektivität des HCl-behandelten Katalysators auf den Kern-Schale-Aufbau des Materials zurückgeführt, in dem die aktive Fe-Spezies innerhalb der dünnen Graphenschicht eingeschlossen war. Radikalabfangversuche und EPR-Analysen identifizierten Superoxoanionen, O_2^- , als die hauptsächliche reaktive Spezies. Rechnungen haben gezeigt, dass bei der

ORR an den Fe-Zentren und nahegelegenen Kohlenstoffstellen des N-dotierten Graphens eine Ladungsverringung mit Ladungstransfer in antibindende Orbitale des O_2 -Moleküls stattfand, woraus sich die Bildung von O_2^- als reaktivem Intermediat ergab.^[58]

4.1.3. Oxidative Kupplungen

Neuerdings konnten sich oxidative Kupplungen als effiziente Methode für die saubere Bildung von C-C- und C-N-Bindungen ausgehend von leicht verfügbaren Alkoholen oder Aldehyden etablieren. Beispielsweise zeigten Co/N-C-Katalysatoren bei der aeroben Oxidation von Alkoholen zu Estern (Schema 3 a) einen eindrucksvollen Substratumfang.^[29,59]



Schema 3. a) Oxidation von Alkoholen zu Estern; b) oxidative Kreuzkupplung von primären und sekundären Alkoholen; c) Ammonoxidation; d) oxidative Amidierung.

Zudem wurde unter Einsatz von ZIF-67 als Katalysatorvorstufe die oxidative Lactonisierung von Diolen mit einem Cobaltkatalysator verwirklicht, dessen aktive Zentren von N-dotiertem Graphit umschlossen sind.^[29b] Nahezu gleichzeitig wurde über die verwandte Anwendung von ZIF-67-abgeleiteten Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Homo- und Kreuzkupplungs-Veresterung primärer Alkohole berichtet.^[29a] Der Einsatz dieser Katalysatoren wurde sogar auf Biomasse-Umwandlungen ausgeweitet.^[60] Dabei ergaben die oxidativen Veresterungen von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Furfural mit Methanol die entsprechenden Ester.

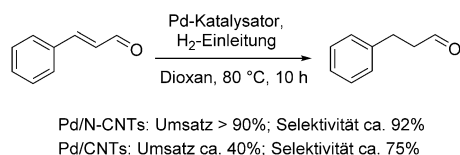
Zhang et al.^[17] konnten mit anderen Reaktionsbedingungen einen Co/N-C-Katalysator für die katalytische aerobe oxidative Kreuzkupplungen von primären und sekundären Alkoholen unter Bildung α,β -ungesättigter Ketone zur Anwendung bringen (Schema 3b). Auf der Grundlage von Kontrollexperimenten und Katalysatoruntersuchungen wurden als katalytisch aktive Zentren einzelne Cobaltatome erkannt, die innerhalb graphitischer Schichten N-gebunden waren. Die isolierten Cobaltatome in der Co/N-C-Struktur erwiesen sich sowohl bei der Pyrolyse als auch während des anschließenden, sauren Extraktionsprozesses als beständig.

Als Ausweitung solcher Alkoholorxidationen hat unsere Gruppe eine allgemeine Ammoxidationsmethode für die Synthese von Nitrilen entwickelt (Schema 3c). Ausgehend von Alkoholen und wässrigem Ammoniak bei Normaldruck und unter Sauerstoff entstanden die Nitrile in Gegenwart von Nichtedelmetall-NPs ($\text{Co}^{[61]}$ oder $\text{Fe}^{[62]}$), die an N-dotiertes Graphen angelagert waren. Beide Verfahren zeigten eine außergewöhnlich breite Anwendbarkeit für unterschiedliche Substrate und eine hohe Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen. Annähernd gleichzeitig berichteten Li et al.^[63] über die hohe katalytische Aktivität wiederverwendbarer MOF-Co-NPs für die oxidative Amidierung von Aldehyden mit TBHP als Oxidationsmittel (Schema 3d).

4.2. Katalytische Reduktionen

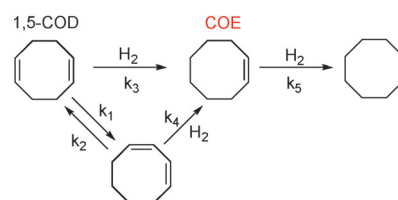
4.2.1. Hydrierung und Transferhydrierung

Im Hinblick auf eine nachhaltige Synthese von Feinchemikalien und organischen Funktionseinheiten sind Metall-NPs, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert sind, für die Reduktion von verschiedenen ungesättigten funktionellen Gruppen eingesetzt worden. Bei der Hydrierung von Zimtaldehyd (Schema 4) zeigten hoch dispergierte Pd-NPs



Schema 4. Pd-katalysierte selektive Hydrierung von Zimtaldehyd.

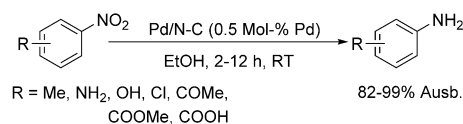
(ca. 3 nm) auf N-CNTs (Pd/N-CNTs) eine höhere Aktivität und Selektivität für die C=C-Bindungsreduktion als Pd/CNTs (ca. 10 nm).^[64] Einhergehend mit einer engeren Größenverteilung übertrafen Pd/N-CNTs bei der partiellen Reduktion von 1,5-Cyclooctadien (1,5-COD) zu Cycloocten (COE) Pd-Katalysatoren, die auf Sauerstoff-funktionalisierten CNTs (O-CNTs) fixiert waren (Schema 5).^[22] Bei Einsatz von N-dotierten Kohlenstoffträgern erhielten Li et al. Pd-Nanokatalysatoren mit ultrakleinen Metallpartikelgrößen (ca. 2.2 und 1.2 nm), die exzellente Ergebnisse für die selektive Hydrierung von Nitroarenen (Schema 6)^[65] und Phenol^[66] zu den entsprechenden Aminen und Cyclohexanon lieferten. Wie beim Größeneffekt hat der N-Einschluss auch auf den elektronischen Zustand der Pd-NPs erheblichen Einfluss. Wie Nie et al.^[67] fanden, verringerte die starke Wechselwirkung zwischen den Pyridin-N-Atomen und den Pd-Spezies die Reduzierbarkeit des Metalls, mit dem Ergebnis ultrafeiner Pd-Cluster mit hohem Prozentanteil von Pd^{0+} , wodurch die Hydrierung der aromatischen Ringe von Phenol und Benzoesäure gefördert wurde (Schema 7). Interessanterweise beobachteten Nyamori et al.^[21] die Vergrößerung des $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ -Verhältnisses, wenn der Anteil von Pyrrol-N-Atomen in N-CNT-Trägern von 0 auf 80 % anstieg. Die Autoren schlugen vor, dass die Pd^{2+} -Spezies möglicherweise durch N-Koordination stabilisiert wird.



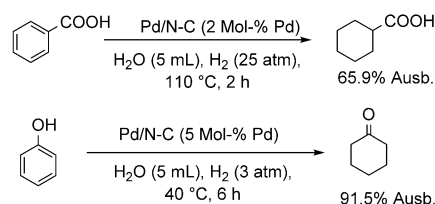
Pd/N-CNTs:
 $k_1 = 1, k_2 = 0, k_3 = 0.008, k_4 = 0.119, k_5 = 0.008$
Pd/O-CNTs:
 $k_1 = 0.256, k_2 = 0, k_3 = 0.006, k_4 = 0.0027, k_5 = 0.001$

Geschätzte Geschwindigkeitskonstanten der 1,5-COD-Hydrierung über Pd-Katalysatoren (s^{-1}) unter Annahme von Reaktionen erster Ordnung.

Schema 5. Pd-katalysierte partielle Reduktion von 1,5-Cyclooctadien zu Cycloocten. Reaktionsbedingungen: 5 mg Katalysator in 1 g Quarzsand, N_2 als Trägergas mit 1 Vol-% 1,5-COD und 6 Vol-% H_2 , 50 °C, Normaldruck.



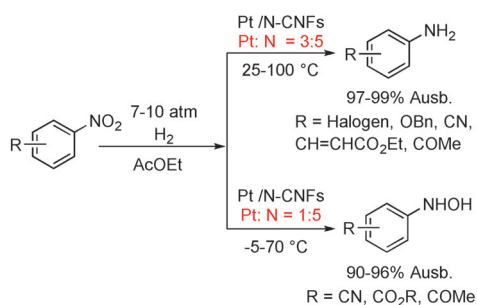
Schema 6. Pd-katalysierte selektive Hydrierung von Nitroarenen.



Schema 7. Pd-katalysierte Phenylring-Hydrierung von Phenol und Benzoesäure.

Im Unterschied zu den Pd-Katalysatoren hat bei verwandten Pt-Katalysatoren die Metall-Stickstoff-Wechselwirkung einen negativen Einfluss auf die Hydrieraktivität. Tatsächlich beobachteten Motoyama et al.^[68] dass bei der Hydrierung von 4-Nitroanisol die Reaktionsgeschwindigkeit für N-CNF-fixierte Pt-NPs (Pt/N-CNFs) als Katalysator auf ungefähr ein Neuntel gegenüber der von Pt/CNFs verringert wurde. Bei Ausnutzung dieses Vergiftungseffekts von N-Spezies konnte durch die Wahl des Pt/N-Verhältnisses eine selektive Hydrierung von substituierten Nitroarenen mit weiteren reduzierbaren funktionellen Gruppen zu den entsprechenden Anilinen oder N-Arylhydroxylamin-Intermediaten gesteuert werden (Schema 8).

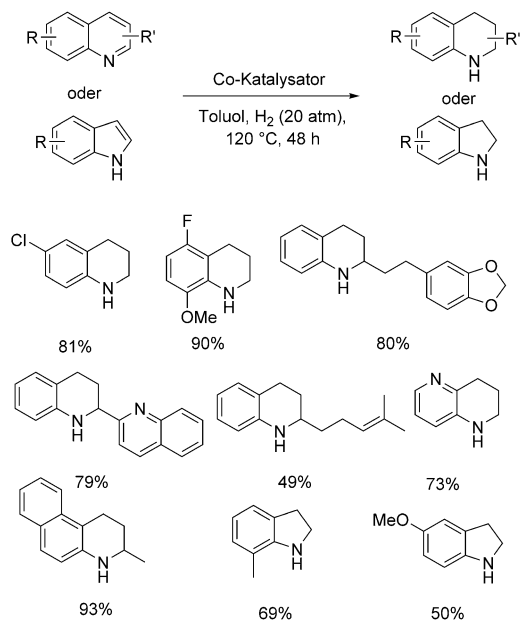
Bei Schwächung der Adsorptionsstärke der Cyangruppe ergaben Ni-Partikel (13.1–18.2 nm), die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien aufgebracht waren, bei der Hydrierung von Butyronitril eine höhere Reaktivität als kleinere Ni-NPs (10.5 nm) auf N-freien Kohlenstoffträgern.^[69] Ähnlich wie im Fall von Au-Katalysatoren bei der Oxidation von Glycerin^[51] führte die N-Substitution in der Kohlenstoffma-



Schema 8. Pt-katalysierte selektive Hydrierung von Nitroarenen, die mit anderen reduzierbaren funktionellen Gruppen substituiert sind. Bn = Benzyl.

trix zu einem Material mit einer elektronenreicheren Oberfläche, die eine Agglomeration der Ni-Partikel förderte.

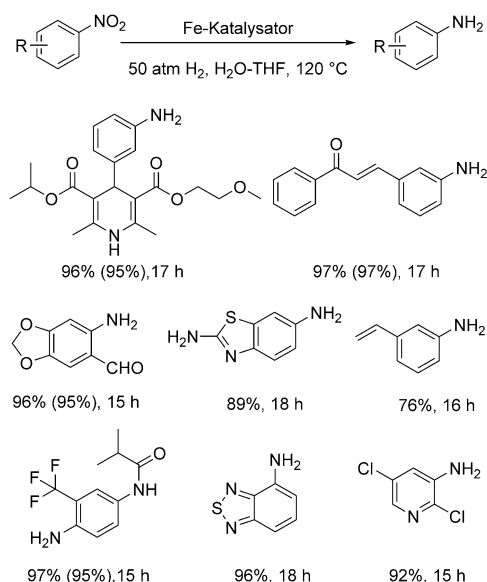
Durch Pyrolyse von Co- und Fe-Phenanthrolin-Komplexen konnte unsere Gruppe effiziente Katalysatoren für die Hydrierung von Nitroarenen,^[27,70] Cyclohexanon^[71] und N-Heteroarenen gewinnen (Schema 9).^[72] Sehr bemerkenswert



Schema 9. Co-katalysierte Hydrierung von N-Heteroarenen. Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol Substrat, 4 Mol-% Co₃O₄-Co/N-Graphen@α-Al₂O₃, in 2 mL Toluol unter H₂. Ausbeuten an isoliertem Produkt.

ist, dass diese Fe/N-C-Katalysatoren eine extrem hohe Hydrierungsselektivität bei mehr als 80 Nitroverbindungen zeigten (ausgewählte Beispiele sind in Schema 10 zusammengefasst).^[70a]

Mit einer leicht modifizierten Verfahrensweise haben Cheng et al.^[30] CoNC/CNTs hergestellt und erforschten deren katalytische Leistungsfähigkeit gleichfalls für die Nitrobenzolhydrierung. Katalysatoren mit oder ohne Säurebehandlung ergaben im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse, was darauf schließen lässt, dass das auswaschbare Cobalt nur als Zuschauer statt Akteur während der Katalyse fungiert. Die



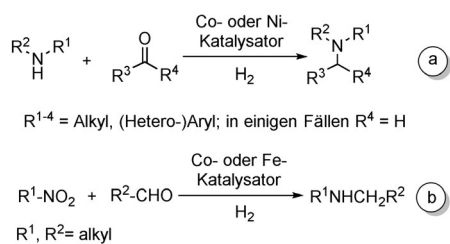
Schema 10. Fe-katalysierte Hydrierung funktionalisierter Nitro(hetero)arene. Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol Nitroarene, 4.5 Mol-% Fe (erhalten durch Pyrolyse von Fe-Phenanthrolin-Komplexen), 120 °C, 1:1 Wasser/THF (4 mL), 50 atm H₂. Umsätze und Ausbeuten wurden mittels GC mit *n*-Hexadecan als Standard bestimmt. Ausbeuten an isoliertem Produkt sind in Klammern angegeben.

Autoren haben vorgeschlagen, dass durch die Pyrolyse gebildetes, hoch dispersiertes CoN_x auf CNTs die tatsächlich aktiven Zentren darstellt.

Katalytische Transferhydrierungen durch Wasserstoffspender sind weitere Methoden für katalytische Hydrierungen und ergänzen jene mit molekularem Wasserstoff. Bei Einsatz von N₂H₄ (anstelle von H₂) lieferten Fe-Katalysatoren für die Reduktion von Nitroarenen gute Ergebnisse.^[73] Unter Verwendung einer günstigeren HCOOH/Et₃N-Mischung ergaben Fe-^[74] wie auch Co-haltige^[75] Katalysatoren hohe Selektivitäten für die Reduktion von Nitrogruppen in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen. Mit 2-Propanol als Wasserstoffspender wurden für ein MOF-Co/N-C-Hybridmaterial selektive katalytische Eigenschaften für die Reduktion von C=C-, C=N-, N=O- und Keton/Aldehyd-C=O-Bindungen festgestellt.^[76]

4.2.2. Reduktive Aminierung

Die direkte reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen ist eine atomeffiziente und zielgerichtete Methode für die Synthese von Aminen. Typischerweise verläuft dieses Eintopfverfahren über Imine, Enamine oder Iminiumkationen als Intermediate, die anschließend reduziert werden (Schema 11 a). Co-^[77] und Ni-NPs,^[78] die zwischen einzelnen N-angereicherten Graphen-artigen Schichten verkapselt sind, katalysierten die selektive reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen unter ansonsten Additiv-freien Bedingungen. In Gegenwart von Co-^[79] und Fe-haltigen^[80] Katalysatoren erfolgte zudem eine „grüne“ Dominohydrierung/reduktive Aminierung zwischen Nitroarenen und Aldehyden. Hier ergab die reversible Kondensation von in situ gebilde-



Schema 11. a) Direkte reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen; b) reduktive Tandem-Aminierung.

tem Amin mit Aldehyden die entsprechenden Imine, die schließlich zu den gewünschten sekundären Aminen reduziert wurden (Schema 11 b).

4.3. Fischer-Tropsch-Synthese

Die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) ist von herausragender Bedeutung für die Produktion von Kohlenwasserstoff-Brennstoffen und anderen Verbindungen (z.B. leichte Olefine, Wachse) aus Synthesegas (CO/H_2).^[81] Auf Grundlage dieses Prozesses wurden in den letzten Jahren mehrere neue

industrielle Großanlagen verwirklicht. Von Vorteil ist, dass Synthesegas aus Kohle, Erdgas oder Biomasse zugänglich ist. Es überrascht daher kaum, dass mehrere Arbeitsgruppen auch vielversprechende Co- und Fe-haltige FTS-Katalysatoren mit N-dotiertem Kohlenstoff als Träger vorgestellt haben (Tabelle 2).

Wie in der Einleitung erwähnt, beeinflusst eine N-Dotierung von Kohlenstoffmaterialien die Dispersion der betreffenden Metallpartikel. Zudem kann sie auch das Reduktionsvermögen des Trägers verändern. Beispielsweise haben Xiong und Mitarbeiter^[82] gezeigt, dass auf N-dotierten Kohlenstoffkügelchen (N-CSs) fixiertes CoO_x eine Autoreduktion zu Co^0 erfährt. Bei höherer Cobaltdispersion zeigte der autoreduzierte Katalysator nach Vorbehandlung mit Argon eine bessere FTS-Leistung als nach einer Vorbehandlung mit H_2 (Tabelle 2, Nr. 1). Darüber hinaus klärten Yang et al.^[34] die Auswirkungen der N-Dotierung für die Autoreduktion weiter auf, indem sie N-dotierten, geordnet-mesoporösen Kohlenstoff (N-OMC) als Träger einsetzten. Im Einzelnen verringerte sich bei Erhöhung des N-Gehalts von 0 auf 10.5 Gew.-% die mittlere Größe der Cobaltpartikel von 19.4 auf 6.7 nm. Dabei verringerte sich mit zunehmender N-Dotierung (von 0 auf 8.4 Gew.-%) die Temperatur der Cobalt-Autoreduktion zunächst erheblich, wogegen ein weiter vergrößerter N-Ge-

Tabelle 2: Repräsentative Veröffentlichungen über N-dotierte Kohlenstoffkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese.

Nr.	Katalysator	Reaktionsbedingungen ^[a]	Leistungsdaten	Lit.
1	auf N-dotierten Kohlenstoffkügelchen fixierter Cobaltkatalysator (Co/N-CSs)	230°C, 0.8 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, $\text{GHSV} = 1200 \text{ h}^{-1}$	2.3 Gew.-% Co/N-CSs vorbehandelt mit H_2 bei 480°C: $0.14 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ vorbehandelt mit Ar bei 480°C: $0.27 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	[82]
2	auf N-dotiertem, geordnet-mesoporösem Kohlenstoff fixierter Cobaltkatalysator (Co/N-OMCs)	240°C, 2 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, $\text{GHSV} = 1000 \text{ h}^{-1}$	15 Gew.-% Co/N-OMCs (10.5 Gew.-% N): $0.96 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 15 Gew.-% Co/N-OMCs (8.4 Gew.-% N): $1.09 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 15 Gew.-% Co/N-OMCs (6.5 Gew.-% N): $0.84 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 15 Gew.-% Co/OMCs: $0.71 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	[34]
3	auf Salpetersäure-behandelten N-CNTs fixierte Cobaltkatalysatoren (Co/A-N-CNTs)	230°C, 2 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, Durchsatz = $6.75 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	20 Gew.-% Co/A-N-CNTs: CO-Umsatz = 74 % 20 Gew.-% Co/A-CNTs: CO-Umsatz = 57 %	[83]
4	auf N-dotierte Kohlenstoffspezies aufgebracht Co/ SiO_2 -Katalysator (Co/ SiO_2 -N-C)	210°C, 2 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, Durchsatz = $2.7 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	11 Gew.-% Co/ SiO_2 -N-C: $2.5 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{OberflächeCo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 11 Gew.-% Co/ SiO_2 : $1.9 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{OberflächeCo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	[84]
5	auf N-dotierten Kohlenstoff-Nanoröhrchen fixierter Eisenkatalysator (Fe/N-CNTs)	300°C, 0.1 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, Durchsatz = $4.2 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	10 Gew.-% Fe/N-CNTs: $0.095 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 10 Gew.-% Fe/CNTs: $0.058 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	[85]
6	Fe/N-CNTs	340°C, 2.5 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, Durchsatz = $50 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	40 Gew.-% Fe/N-CNTs: $2.5 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 40 Gew.-% Fe/O-CNTs: $1.4 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	[86]
7	auf N-dotiertem Graphen fixierter Eisenkatalysator (Fe/N-G)	300°C, 0.5 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, $\text{GHSV} = 600 \text{ h}^{-1}$	8 Gew.-% Fe/N-G: CO-Umsatz = 21.1 % Selektivität für C_2 - C_4 -Olefine: 49.6 %	[87]

[a] GHSV = Gas Hourly Space Velocity (Raumgeschwindigkeit).

halt (10.5 Gew.-%) wieder zu einem Anstieg der Temperatur führte. Insgesamt ist zwischen dem N-Gehalt und der Auto-reduktionsaktivität entsprechend dem Prinzip von Sabatier ein Vulkankurven-artiger Zusammenhang mit einem definiertem Maximum festzustellen, was auf die Notwendigkeit des idealen N-Gehalts hinweist (Tabelle 2, Nr. 2). XPS-Daten belegen eine drastische Veränderung der Bindungsenergie des N-Atoms nach Einschluss von Cobaltspezies, woraus ein deutlicher Elektronenübergang zwischen Co-NPs und dem N-OMC-Träger gefolgert werden kann.

Nach Fu et al.^[83] ließen sich Co-NPs in den Hohlräumen säurebehandelter N-CNTs (A-N-CNTs; A für acid) gleichmäßig verteilen und waren dabei kleiner (5.4 nm) als Co/A-CNTs (16.2 nm). Im Ergebnis erbrachten Co/A-N-CNTs einen höheren CO-Umsatz als die undotierten Co/A-CNT-Katalysatoren (Tabelle 2, Nr. 3). Vor kurzem berichteten Li et al.^[84], dass N-dotierter Kohlenstoff mit überwiegend pyrrolischen N-Atomen ein Promotor für Co/SiO₂-Katalysatoren sei. Hieraus ergab sich für die Co/SiO₂-N-C-Probe eine höhere Reduzierbarkeit (75.4 %) als für einen Co/SiO₂-Katalysator (63.2 %). Auf der Grundlage der XPS-Daten und der Infrarotspektren der CO-Chemisorption schlugen die Autoren vor, dass ein Elektronenübergang von den Pyrrol-N-Atomen zu benachbarten Co⁰-Partikeln erfolgte, was die Aktivierung von CO mit sich brachte (Tabelle 2, Nr. 4).

Bei Eisenkatalysatoren ermöglicht die Einführung von N-Atomen nicht nur eine bequeme Immobilisierung der Metallspezies, sondern beschleunigt auch die Bildung von Eiscarbid (Fe₃C₂), welches als die aktive Phase der FT-Katalysatoren angesehen wird. Wegen der leichteren CO-Adsorption und -Dissoziation beim Fe/N-CNT-Katalysator als bei der Fe/CNT-Probe wurde beim Fe/N-CNT-Katalysator eine große Menge Fe₃C₂ (84.4 %) gefunden.^[80] Zudem wurde der hohe Anteil an dispergiertem Fe₃C₂ als Grund für die aussichtsreiche katalytische Aktivität von Fe/N-CNTs relativ zu Fe/CNTs (Tabelle 2, Nr. 5)^[85] und Fe/O-CNTs (Tabelle 2, Nr. 6) angesehen.^[86] Unter industriell relevanten Bedingungen (340 °C, 2.5 MPa, CO/H₂ = 1:1), hielten Fe/N-CNT-Katalysatoren über 80 h einen konstanten CO-Umsatz aufrecht.^[86] Kürzlich wurde mit Fe-NPs auf N-dotiertem Graphen (Fe/N-G) eine hohe Selektivität (ungefähr 50 %) in Bezug auf C₂-C₄-Olefine erreicht (Tabelle 2, Nr. 7).^[87] XAS-Ergebnisse für die Fe-L-Kante und -K-Kante sowie XRD zeigen, dass Fe-Partikel in niedriger Oxidationsstufe von N-dotiertem Graphen (N-G) stabilisiert werden, was entscheidend dafür zu sein scheint, eine hohe Selektivität für leichte Olefine in Gegenwart von Fe/N-G-Katalysatoren zu erzielen.

4.4. Wasserstoffentwicklung

4.4.1. Zersetzung von HCOOH

Ameisensäure (HCOOH) ist ein (Neben-)Produkt der Biomassenverarbeitung und gilt als mögliche Quelle von (Bio-)Wasserstoff. Für eine selektive Umwandlung von Ameisensäure in Wasserstoff ist es wichtig, Katalysatoren zu entwickeln, die eine Zersetzung von Ameisensäure über den Dehydrierungsweg [Gl. (1)] herbeiführen und nicht über die Dehydratisierungsreaktion [Gl. (2)].



Zu diesem Zweck wurde N-dotiertes reduziertes Graphenoxid (N-rGO) als Träger ausgewählt, um eine Reihe von Au@Pd-Kern-Schale-Nanoclustern^[88] und AuPd-CeO₂-Nanokompositen herzustellen.^[89] Bei der Synthese beider Katalysatoren fungierte N-rGO nicht nur als Reduktionsmittel, sondern war auch entscheidend für die Keimbildung und das Wachstum der bimetalischen NPs. Bei der Flüssigphasen-HCOOH-Zersetzung zeigten bereits die unbehandelten Katalysatoren bei Raumtemperatur eine herausragende katalytische Aktivität und eine H₂-Selektivität von 100 %.

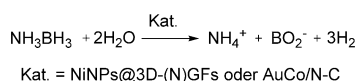
Bezüglich der Gasphasen-HCOOH-Zersetzung untersuchte die Bulushev-Gruppe umfassend Katalysatoren, in denen Pt,^[90] Ru^[91] und Pd^[92] auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert vorlagen. Die Forscher belegten die Bildung von TEM-unsichtbaren Pt-Subnanoclustern (Durchmesser weniger als 0.75 nm), stabilisiert durch Pyridin-N-Atome auf vakanten Stellen.^[90] Die Aktivität eines N-dotierten Pt-Katalysators war eine Größenordnung höher als die eines N-freien Katalysators. Des Weiteren haben die Autoren kürzlich mithilfe von Aberrations-korrigiertem STEM (ac-STEM) einzelne Pd-Atome identifiziert, die an N-funktionalisierten Kohlenstoff angelagert sind.^[92] Aus XPS- und NEXAFS-Untersuchungen weiß man, dass diese Spezies im Pd²⁺-Zustand vorlagen, trotz der Ex-situ-Reduktion mit H₂. Theoretische Untersuchungen zur Struktur der aktiven Stelle offenbarten, dass diese Pd-Atome enthält, die an ein Paar kantenständiger Pyridin-N-Atome gebunden sind. Die optimalen Katalysatoren waren langzeitstabil über 30 h Betriebsdauer. Somit war die Rolle der N-Dotierung des Kohlenstoffträgers in Bezug auf die Bildung und Stabilisierung der neuen aktiven Pd-Stellen geklärt.^[92]

4.4.2. Zersetzung von NH₃

Seit einiger Zeit wächst auch das Interesse an Ammoniak als H₂-Träger. Für die Fe-katalysierte NH₃-Zersetzung (Fe stammte aus der Pyrolyse von FePc) wurde die Bildung von FeN_x nachgewiesen.^[93] Es konnte jedoch kein klarer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Phase und der Aktivität ermittelt werden, da Domänen in der Probe mit ähnlichem N-Gehalt und Kristallinität ein unterschiedliches Verhalten zeigten. Somit bleibt die Ursache der höheren katalytischen Aktivität von N-haltigen Proben ungeklärt. Wang et al.^[94] und Guerrero-Ruiz et al.^[95] zeigten, dass Ru-Partikel auf N-CNTs das undotierte Gegenstück übertrafen. García-Bordejé et al.^[42] verwendeten nanostrukturierte N-CNF-Komposite mit Festkörperüberzug als Träger für Ru-Katalysatoren. Der jeweilige N-Gehalt, entweder pyridinischen oder graphitischen Typs, wurde systematisch variiert. Das exzellente Verhalten korrelierte gut mit dem Gehalt an graphitischem (quartärem) N, der half, Ru auch an Luft in reduziertem Zustand zu halten.

4.4.3. Hydrolyse von NH_3BH_3

Wegen seiner Stabilität und des hohen Gehalts an Wasserstoff wird Amminboran (NH_3BH_3) als ein modellhaftes Energiespeichermaterial angesehen, dass Wasserstoff entweder durch Hochtemperaturpyrolyse^[96] oder durch Nieder temperaturhydrolyse freisetzen kann.^[97] Die zweite Reaktion vollzieht sich auch ohne Katalysator, aber leichter in Gegenwart eines solchen. In diesem Zusammenhang haben Shaabani und Mahyari^[23] für die Bildung des Hydrolyse katalysators Ni-NPs auf einem dreidimensional N-dotierten Graphengerüst (GF) immobilisiert (NiNPs@3D-(N)GFs). NiNPs@3D-(N)GFs zeigten eine höhere Aktivität als andere Ni-haltige Katalysatoren. Mit NaBH_4 und NH_3BH_3 als In-situ-Reduktionsmitteln entwickelte ein gebildeter bimetallischer AuCo/N-C-Katalysator gleichfalls eine hervorragende Aktivität für die Hydrolyse.^[98] In beiden Fällen wurde angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen dem N-dotierten Kohlenstoff und den Metall-(oder Legierungs-)NPs wesentlich zur Aktivierung der N-B-Bindung von NH_3BH_3 beiträgt (Schema 12).

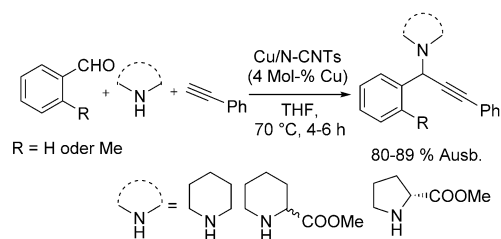


Schema 12. Hydrolyse von NH_3BH_3 mit NiNPs@3D-(N)GFs oder AuCo/N-C als Katalysatoren.

4.5. Verschiedenes

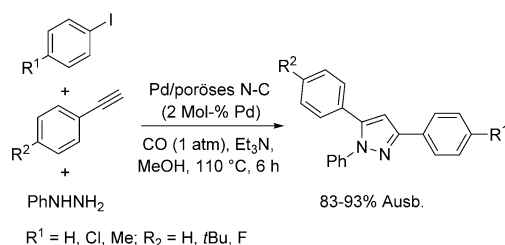
Zusätzlich zu den bisher gezeigten Reaktionen sind auf N-dotiertem Kohlenstoff fixierte Metall-Nanostrukturen noch für eine Reihe weiterer Umwandlungen eingesetzt worden; hierzu zählen die Acetylen-Hydrochlorierung, die H_2O_2 -Synthese und verschiedene Typen von Kupplungsreaktionen. Unter Anwendung von N-modifizierten Trägern gaben Au-^[99] und Cu-haltige^[100] Katalysatoren eine erhöhte Aktivität für die Acetylen-Hydrochlorierung gegenüber Au/C bzw. Cu/CNTs. Bao et al.^[101] fanden, dass ein Ru/N-CNT-Katalysator eine höhere Aktivität für die NH_3 -Synthese aufwies als ein Ru/CNT-Katalysator. Bei der direkten Synthese von H_2O_2 wurde von der Abate-Gruppe eine Korrelation zwischen der Konzentration von Pyridin-N-Atomen und der Aktivität der Pd/N-CNT-Katalysatoren aufgezeigt.^[102] In Hinsicht auf Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden haben sich Pd-NPs, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert waren, auch als effektiv für traditionelle Suzuki-,^[103] Heck-^[104] und Ullmann-Reaktionen^[105] erwiesen. Allerdings bleibt für die katalytischen Systeme die Natur der aktiven Katalysatorspezies (heterogen, Cluster oder molekular), ebenso wie die Rolle des Stickstoffs, unklar.

Für Mehrkomponentenreaktionen haben Cabrele et al.^[106] Cu/N-CNT-Materialien hergestellt und dieses Katalysatorsystem in Bezug auf Aldehyd/Amin/Alkin-(A3-Typ)-Kupplungen zur Synthese von Propargylaminen untersucht (Schema 13). Zu guter Letzt haben Li et al.^[107] für die Herstellung von Pd-NPs auf porösem N-dotiertem Kohlenstoff



Schema 13. Cu-katalysierte Aldehyd/Amin/Alkin-(A3-Typ-)Kupplung.

eine neue und einfache Eintopfvorschrift entwickelt, bei der ein Pd-NHC-Koordinationspolymer (NHC = N-heterocyclisches Carben) auf direktem Weg carbonisiert wird. Der so erhaltene Katalysator lieferte ermutigende Ergebnisse für die domino-carbonylierende Synthese von Pyrazolderivaten aus Aryliodiden, terminalen Alkinen, Hydrazin und CO (Schema 14).



Schema 14. Pd-katalysierte domino-carbonylierende Synthese von substituierten Pyrazolen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese und der Einsatz von Metall-Nanopartikeln sind ein faszinierendes multidisziplinäres Gebiet in der Chemie und den Materialwissenschaften. In der Vergangenheit fungierten „klassische“ anorganische Oxide wie auch Kohlenstoff als Träger für zahlreiche Heterogenkatalysatoren. Seitdem hat sich der Einschluss von N-Atomen in die Kohlenstoffmatrix des Trägers zu einem sehr lebhaften und interessanten Forschungsgebiet entwickelt. In diesem Kurzaufsatz haben wir die wichtigsten Entwicklungen der letzten Dekade auf diesem Gebiet zusammengefasst. Im Einzelnen wurden Synthese, Charakterisierung und katalytische Anwendungen nanostrukturierter Metalle, die auf N-dotierte Kohlenstoffträger aufgebracht sind, diskutiert. Als Folge der N-Dotierung lassen sich vorteilhafte Effekte für katalytische Materialien beobachten, insbesondere hinsichtlich der Metalldispersion, Metall-Träger-Wechselwirkung und Metall-Träger-Reaktant-Wechselwirkung, die verbesserte chemische Reaktionen, einschließlich industriell relevanter Umwandlungen, ermöglichen.

Es wurde auch versucht, den Zusammenhang zwischen der Natur der Stickstoffspezies und den Eigenschaften der entsprechenden Katalysatoren zu verdeutlichen. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, entspricht die Beziehung zwischen der katalytischen Aktivität und dem Stickstoffgehalt im Kohlen-

Tabelle 3: Beziehung zwischen der Natur der Stickstoffspezies und den katalytischen Eigenschaften der entsprechenden Katalysatoren.

Reaktion	Katalysator	Kommentare	Lit.
CO-Oxidation	Pd/N-CNTs	Korrelation mit graphitischem N	15
Glycerol-Oxidation	Pt/N-CNTs N: 0-4.3 Gew.-%	beste Reaktivität: Pt/N-CNTs mit 3.44 Gew.-% N Korrelation mit graphitischem N	49
Benzoessäure-Hydrierung	Pd/N-C	Korrelation mit pyridinisch N	67
FTS	Co/N-OMCs N: 0-10.5 Gew.-%	beste Reaktivität: Co/N-OMCs mit 8.4 Gew.-% N	34
HCOOH-Zersetzung	Ru/N-CNFs N: 2-6.8 Gew.-%	beste Reaktivität: Ru/N-CNFs mit 6.8 Gew.-% N Korrelation mit pyridinischem N	91
	Pt/N-CNTs	Korrelation mit pyridinischem N	90
NH ₃ -Zersetzung	Ru/N-CNFs N: 1.91-5.04 Gew.-%	beste Reaktivität: Ru/N-CNFs mit 5.04 Gew.-% N Korrelation mit graphitischem N	42
H ₂ O ₂ -Synthese	Pd/N-CNTs	Korrelation mit pyridinischem N	102

stoffmaterial manchmal einer Vulkankurve und manchmal einer monotonen Verstärkung.

Allgemein ist nach wie vor unklar, welche Art von Stickstoff-Funktionalität oder Defekten bei einer gegebenen Reaktion für hohe katalytische Aktivität verantwortlich ist. Da von den verschiedenen nachgewiesenen N-Funktionalitäten (graphitisch, pyridinisch, pyrrolisch, verschiedene N-Oxid-Spezies usw.) pyridinische und graphitische N-Atome am häufigsten als vorteilhaft genannt worden sind, scheinen diese von besonderer Bedeutung zu sein. Für ein tieferes Verständnis sind mehr gemeinsame Bemühungen zur systematischen experimentellen und theoretischen Untersuchung wichtig. Zudem sollte die Entwicklung weiterer genau kontrollierter Dotierungsmethoden und fortschrittlicher Charakterisierungstechniken vorangetrieben werden.

Inzwischen hat sich im Bereich der Kohlenstoffkatalyse die Verwendung von metallfreien N-dotierten Kohlenstoffmaterialien als Katalysatoren zu einem bedeutenden Thema entwickelt.^[108] Berichten zufolge sind diese Katalysatoren effektiv für einen breiten Bereich von Umwandlungen, wie Oxidationen von Arylalkanen^[109] und Benzylalkoholen,^[110] die Epoxidierung von Alkenen^[111] und die Reduktion von Nitroverbindungen.^[112] Da keine signifikanten Mengen an Metallen zugegen sind, ist für eine gegebene Reaktion die Identifizierung der aktiven katalytischen Zentren einfacher. Tatsächlich wurden graphitische N-Atome als aktive Zentren der Benzylalkohol-Oxidation identifiziert.^[110] Demgegenüber wurde für die Oxidation von Arylalkanen vorgeschlagen, dass nicht graphitische N-Atome, sondern die aktivierten Kohlenstoffatome neben den dotierten N-Atomen die aktiven

Zentren darstellen.^[109] Bezüglich der verschiedenen Arten vorhandener Kohlenstoffatome (*ortho*-, *meta*- und *para*-C-Atome) wie auch weiter vom dotierten Stickstoff entfernte C-Atome) ist die Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau für die *ortho*-C-Atome deutlich höher als bei den anderen Kohlenstoffatomen, wie Berechnungen der partiellen elektronischen Zustandsdichte ergaben; dies verleiht den *o*-C-Atomen eine elektronische Struktur ähnlich einem metallischen d-Band.^[109] Ungeachtet all dieser interessanten Entwicklungen zeigen metallhaltige N-dotierte Kohlenstoffmaterialien jedoch bei den meisten Umwandlungen die höhere Reaktivität. Dennoch vertiefen die Untersuchungen zu metallfreien Materialien unser Verständnis der verwandten, metallhaltigen Katalysatoren.

Das Gebiet der Photokatalyse liefert ein anderes sehr aktuelles Beispiel für den Einsatz von N-dotierten Kohlenstoffmaterialien. Zum Beispiel haben García et al.^[113] gezeigt, dass N-dotiertes Graphen hocheffizient für die photokatalytische Generierung von Wasserstoff aus Wasser/Methanol-Mischungen in Gegenwart von sichtbarem Licht ist. Allerdings muss für den praktischen Einsatz die Photostabilität solcher Materialien, die bei intensiver Bestrahlung zur Desaktivierung neigen, verbessert werden. Ein ähnliches Stabilitätsproblem liegt in der Elektrokatalyse vor. Trotz der großen Fortschritte bei elektrochemischen Anwendungen N-dotierter Kohlenstoffmaterialien (mit oder ohne Metalle)^[8] muss das schnelle Abfallen ihrer Aktivität, besonders unter sauren Bedingungen, als erheblicher Nachteil gewertet werden.^[114] Parallel zur Photo- und Elektrokatalyse verzeichnet man einen Aktivitätsverlust mit wiederverwendeten Metall-NPs, die auf N-dotierten Kohlenstoffmaterialien fixiert wurden, bei einem weiten Bereich von Redoxumwandlungen.^[34,55,71] Dementsprechend sollte die künftige Forschung mehr Gewicht auf Strategien zur Verbesserung der Stabilität dieser Katalysatoren legen. Um solche Materialien rationaler zu planen zu können, ist ein fundamentales Verständnis der Desaktivierungsprozesse unabdingbar.

Danksagung

Wir danken Chaoren Shen und Dr. Xinjiang Cui für ihre hilfreichen Kommentare zu dieser Arbeit.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12582–12594
Angew. Chem. **2016**, 128, 12770–12783

- [1] M. Beller, A. Renken, R. A. van Santen, *Catalysis: From Principles to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [2] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [4] J. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- [5] H. Marsh, F. R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford, **2006**.
- [6] P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [7] R. Jasinski, *Nature* **1964**, 201, 1212–1213.

- [8] K. N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1212–1249.
- [9] a) M. Li, F. Xu, H. Lia, Y. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3670–3693; b) P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler, *Carbon* **2010**, *48*, 575–586.
- [10] a) J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10102–10120; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10240–10259; b) Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, *Catalysis* **2015**, *5*, 1574–1602.
- [11] S. P. Jiang, P. K. Shen, *Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells*, CRC Press, New York, **2013**.
- [12] Y. Li, T. Hung, C. Chen, *Carbon* **2009**, *47*, 850–855.
- [13] B. Choi, H. Yoon, I. S. Park, J. Jang, Y. E. Sung, *Carbon* **2007**, *45*, 2496–2501.
- [14] W. Xia, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 630–644.
- [15] R. Arrigo, M. E. Schuster, Z. Xie, Y. Yi, G. Wowsnick, L. L. Sun, K. E. Hermann, M. Friedrich, P. Kast, M. Haevecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2740–2753.
- [16] M. N. Groves, A. S. W. Chan, C. Malardier-Jugroot, M. Jugroot, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 214–219.
- [17] L. Zhang, A. Wang, W. Wang, Y. Huang, X. Liu, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6563–6572.
- [18] D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782–5816.
- [19] P. Chen, L. M. Chew, W. Xia, *J. Catal.* **2013**, *307*, 84–93.
- [20] E. Castillejos, R. Chico, R. Bacsá, S. Coco, P. Espinet, M. Pérez-Cadenas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *32*, 5096–5102.
- [21] L. M. Ombaka, P. G. Ndungu, V. O. Nyamori, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 109–122.
- [22] P. Chen, L. M. Chew, A. Kostka, M. Muhler, W. Xia, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1964–1971.
- [23] M. Mahyari, A. Shaabani, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16652–16659.
- [24] E. Castillejos, B. Bachiller-Baeza, E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 81583–81598.
- [25] X.-H. Li, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6593–6604.
- [26] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167–3192.
- [27] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 537–543.
- [28] C. Bai, A. Li, X. Yao, H. Liu, Y. Li, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1061–1069.
- [29] a) Y.-X. Zhou, Y.-Z. Chen, L. Cao, J. Lu, H.-L. Jiang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8292–8295; b) W. Zhong, H. Liu, C. Bai, S. Liao, Y. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1850–1856.
- [30] T. Y. Cheng, H. Yu, F. Peng, H. J. Wang, B. S. Zhang, D. S. Su, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1007–1015.
- [31] H. C. Choi, J. Park, B. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4333–4340.
- [32] S. Suzuki, H. Hibino, *Carbon* **2011**, *49*, 2264–2272.
- [33] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [34] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 319–327.
- [35] J. Zhong, J.-J. Deng, B.-H. Mao, T. Xie, X.-H. Sun, Z.-G. Mou, C.-H. Hong, P. Yang, S.-D. Wang, *Carbon* **2012**, *50*, 335–338.
- [36] Z.-L. Wang, X.-F. Hao, Z. Jiang, X.-P. Sun, D. Xu, J. Wang, H.-X. Zhong, F.-L. Meng, X.-B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15070–15073.
- [37] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [38] A. K. Datye, *J. Catal.* **2003**, *216*, 144–154.
- [39] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [40] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1020–1024.
- [41] M. Einert, C. Wessel, F. Badaczewski, T. Leichtweiß, C. Eufinger, J. Janek, J. Yuan, M. Antonietti, B. M. Smarsly, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1930–1944.
- [42] S. Armenise, L. Roldan, Y. Marco, A. Monzon, E. García-Bordejé, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26385–26395.
- [43] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 268–277.
- [44] O. A. Stonkus, L. S. Kibis, O. Y. Podyacheva, E. M. Slavinskaya, V. I. Zaikovskii, A. H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z. R. Ismagilov, A. S. Noskov, A. I. Boronin, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2115–2128.
- [45] O. Y. Podyacheva, Z. R. Ismagilov, A. I. Boronin, L. S. Kibis, E. M. Slavinskaya, A. S. Noskov, N. V. Shikina, V. A. Ushakov, A. V. Ischenko, *Catal. Today* **2012**, *186*, 42–47.
- [46] X. Liu, Y. Sui, T. Duan, C. Meng, Y. Han, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1658–1667.
- [47] X. Zhang, Z. Lu, G. Xu, T. Wang, D. Ma, Z. Yang, L. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20006–20013.
- [48] P. Zhang, Y. Gong, H. Li, Z. Chen, Y. Wang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1593.
- [49] X. Ning, H. Yu, F. Peng, H. Wang, *J. Catal.* **2015**, *325*, 136–144.
- [50] S. Chen, P. Qi, J. Chen, Y. Yuan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 31566–31574.
- [51] S. Gil, P. J. Lucas, A. Nieto-Marquez, L. Sanchez-Silva, A. Giroir-Fendler, A. Romero, J. L. Valverde, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 16696–16706.
- [52] R. V. Jagadeesh, T. Stemmler, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, J. Radnik, K. Junge, H. Junge, A. Brückner, M. Beller, M. Bauer, *Nat. Protoc.* **2015**, *10*, 916–926.
- [53] D. Banerjee, R. V. Jagadeesh, K. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4359–4363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4448–4452.
- [54] Y. Chen, S. Zhao, Z. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14012–14020.
- [55] I. Nongwe, V. Ravat, R. Meijboom, N. J. Coville, *Appl. Catal. A* **2013**, *466*, 1–8.
- [56] A. V. Iosub, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4404–4407.
- [57] X. Cui, Y. Li, S. Bachmann, M. Scalone, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Topf, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10652–10658.
- [58] J. Sun, Y.-H. Fang, Z.-P. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13733–13740.
- [59] R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10776–10782.
- [60] J. Deng, H. J. Song, M. S. Cui, Y. P. Du, Y. Fu, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3334–3340.
- [61] R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4123.
- [62] R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 92–96.
- [63] C. Bai, X. Yao, Y. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 884–891.
- [64] K. Chizari, I. Janowska, M. Houle, I. Florea, O. Ersen, T. Romero, P. Bernhardt, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* **2010**, *380*, 72–80.
- [65] Z. Li, J. Li, J. Liu, Z. Zhao, C. Xia, F. Li, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1333–1339.
- [66] Z. Li, J. Liu, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2440–2448.
- [67] R. Nie, H. Jiang, X. Lu, D. Zhou, Q. Xia, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1913–1920.
- [68] Y. Motoyama, Y. Lee, K. Tsuji, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1578–1581.
- [69] A. Nieto-Marquez, D. Toledano, P. Sanchez, A. Romero, J. L. Valverde, *J. Catal.* **2010**, *269*, 242–251.
- [70] a) R. V. Jagadeesh, A. E. Surkus, H. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller, *Science* **2013**, *342*, 1073–1076; b) F. A. Westerhaus, I. Sorribes, G. Wienhöfer, K. Junge, M. Beller, *Synlett* **2015**, *26*,

- 313–317; c) D. Formenti, C. Topf, K. Junge, F. Ragaini, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 4473–4477.
- [71] T. Stemmler, F. Chen, S. Pisiewicz, A. E. Surkus, M. M. Pohl, C. Topf, M. Beller, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 17728–17737.
- [72] F. Chen, A.-E. Surkus, L. He, M.-M. Pohl, J. Radnik, C. Topf, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11718–11724.
- [73] R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, A. E. Surkus, M. M. Pohl, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10972–10974.
- [74] R. V. Jagadeesh, K. Natte, H. Junge, M. Beller, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1526–1529.
- [75] R. V. Jagadeesh, D. Banerjee, P. B. Arockiam, H. Junge, K. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, M. Beller, *Green Chem.* **2015**, 17, 898–902.
- [76] J. Long, Y. Zhou, Y. Li, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2331–2334.
- [77] S. Pisiewicz, T. Stemmler, A.-E. Surkus, K. Junge, M. Beller, *ChemCatChem* **2015**, 7, 62–64.
- [78] S. Pisiewicz, D. Formenti, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, J. Radnik, K. Junge, C. Topf, S. Bachmann, M. Scalone, M. Beller, *ChemCatChem* **2016**, 8, 129–134.
- [79] T. Stemmler, F. A. Westerhaus, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, K. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **2014**, 16, 4535–4540.
- [80] T. Stemmler, A. E. Surkus, M. M. Pohl, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2014**, 7, 3012–3016.
- [81] a) P. M. Maitlis, A. de Klerk, *Greener Fischer–Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**;
b) E. Smit, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2758–2781.
- [82] H. Xiong, M. Moyo, M. K. Rayner, L. L. Jewell, D. G. Billing, N. J. Coville, *ChemCatChem* **2010**, 2, 514–518.
- [83] T. Fu, R. Liu, J. Lv, Z. Li, *Fuel Process. Technol.* **2014**, 122, 49–57.
- [84] S. Li, N. Yao, F. Zhao, X. Li, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 2188–2194.
- [85] J. Lu, L. Yang, B. Xu, Q. Wu, D. Zhang, S. Yuan, Y. Zhai, X. Wang, Y. Fan, Z. Hu, *ACS Catal.* **2014**, 4, 613–621.
- [86] H. J. Schulte, B. Graf, W. Xia, M. Muhler, *ChemCatChem* **2012**, 4, 350–355.
- [87] X. Chen, D. Deng, X. Pan, Y. Hu, X. Bao, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 217–220.
- [88] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 12721–12725.
- [89] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, Y.-F. Zhang, Y. Ping, H.-L. Wang, Q. Jiang, *Nanoscale* **2014**, 6, 3073–3077.
- [90] L. Jia, D. A. Bulushev, O. Y. Podyacheva, A. I. Boronin, L. S. Kibis, E. Y. Gerasimov, S. Beloshapkin, I. A. Seryak, Z. R. Ismagilov, J. R. H. Ross, *J. Catal.* **2013**, 307, 94–102.
- [91] M. Zacharska, O. Y. Podyacheva, L. S. Kibis, A. I. Boronin, B. V. Senkovskiy, E. Y. Gerasimov, O. P. Taran, A. B. Ayushev, V. N. Parmon, J. J. Leahy, D. A. Bulushev, *ChemCatChem* **2015**, 7, 2910–2917.
- [92] D. A. Bulushev, M. Zacharska, E. V. Shlyakhova, A. L. Chuvilin, Y. Guo, S. Beloshapkin, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, *ACS Catal.* **2016**, 6, 681–691.
- [93] H. Tüysüz, F. Schüth, L. Zhi, K. Müllen, M. Comotti, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1453–1459.
- [94] J. Chen, Z. H. Zhu, S. Wang, Q. Ma, V. Rudolph, G. Q. Lu, *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 404–410.
- [95] F. R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* **2009**, 48, 267–276.
- [96] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3578–3582; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3644–3648.
- [97] U. Sanyal, U. B. Demirci, B. R. Jagirdar, P. Miele, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1731–1739.
- [98] L. Guo, X. Gu, K. Kang, Y. Wu, J. Cheng, P. Liu, T. Wang, H. Su, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 22807–22815.
- [99] J. Zhao, J. Xu, J. Xu, T. Zhang, X. Di, J. Ni, X. Li, *Chem. Eng. J.* **2015**, 262, 1152–1160.
- [100] K. Zhou, J. Si, J. Jia, J. Huang, J. Zhou, G. Luo, F. Wei, *RSC Adv.* **2014**, 4, 7766–7769.
- [101] W. Gao, S. Guo, H. Zhang, X. Pan, X. Bao, *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 1418–1423.
- [102] S. Abate, M. Freni, R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Perathoner, G. Centi, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1899–1905.
- [103] L. Zhang, C. Feng, S. Gao, Z. Wang, C. Wang, *Catal. Commun.* **2015**, 61, 21–25.
- [104] L. Ren, F. Yang, Y. Li, T. Liu, L. Zhang, G. Ning, Z. Liu, J. Gao, C. Xu, *RSC Adv.* **2014**, 4, 26804–26809.
- [105] S. K. Movahed, M. Dabiri, A. Bazgir, *Appl. Catal. A* **2014**, 488, 265–274.
- [106] V. G. Ramu, A. Bordoloi, T. C. Nagaiah, W. Schuhmann, M. Muhler, C. Cabrele, *Appl. Catal. A* **2012**, 431–432, 88–94.
- [107] Z. Li, J. Liu, Z. Huang, Y. Yang, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* **2013**, 3, 839–845.
- [108] X.-K. Kong, C.-L. Chen, Q.-W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2841–2857.
- [109] Y. Gao, G. Hu, J. Zhong, Z. Shi, Y. Zhu, D. S. Su, J. Wang, X. Bao, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2109–2113; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2163–2167.
- [110] J. Long, X. Xie, J. Xu, Q. Gu, L. Chen, X. Wang, *ACS Catal.* **2012**, 2, 622–631.
- [111] W. Li, Y. Gao, W. Chen, P. Tang, W. Li, Z. Shi, D. Su, J. Wang, D. Ma, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1261–1266.
- [112] B. Li, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16380–16382.
- [113] C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. García, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 187–194.
- [114] G. Liu, X. Li, J.-W. Lee, B. N. Popov, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 207–217.

Eingegangen am 1. April 2016,
veränderte Fassung am 1. Juni 2016
Online veröffentlicht am 7. September 2016