



Kohlenstoff-katalysierte oxidative Dehydrierung von *n*-Butan: Einfluss der sp^3/sp^2 -Phasenumwandlung auf die Produktselektivität

X. Liu¹, B. Frank¹, W. Zhang¹, T. P. Cotter¹, R. Schlögl¹, D. S. Su^{1,2} *

¹Department of Inorganic Chemistry, Fritz Haber Institute of the Max Planck Society,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

²Shenyang National Laboratory for Materials Science

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science 72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)

* Corresponding author: e-mail dangsheng@fhi-berlin.mpg.de,

Received 26 October 2011; Published online 1 March 2011; Published in print 28 March 2011

Abstract

Onions are a girl's best friend: Während der Katalyse der oxidativen Dehydrierung von *n*-Butan wandelt sich Nanodiamant (UDD) und zwiebel-förmigen Kohlenstoff (OLC) um. Diese oberflächenaktivierte Umstrukturierung des Volumens von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff geht einher mit einer erhöhten Produktselektivität zu den erwünschten Butenen. Zudem wird die Synthese von OLC bereits bei einer um 600 K niedrigeren Temperatur als bislang berichtet erreicht.

Keywords: Katalyse; Nanodiamanten; Nanozwiebeln; Oberflächenaktivierung; Phasenübergang

Die Forschung an sp^3 - und sp^2 -hybridisiertem nanostrukturierten Kohlenstoff und verwandten Materialien wie C_3N_4 hat das Interesse der Wissenschaft und der Industrie geweckt.^[1] Ein beträchtliches Potential für metallfreie Katalyse wurde ausgemacht, z. B. für C-H Aktivierung, C=C Hydrierung oder Wasserspaltung.^[2-4] Die chemische Beschaffenheit der Kohlenstoffoberfläche lässt sich in einem weiten Bereich über Defektdichte und Einbau von Heteroatomen kontrollieren.^[5-7] Niedrig-dimensionaler Nano-Kohlenstoff mit wohldefinierter Mikrostruktur weist eine bemerkenswerte Stabilität und Verkokungs-Resistenz in der katalytischen Oxidation und oxidativen Dehydrierung (ODH) von Kohlenwasserstoffen auf. Studien zum Reaktionsmechanismus deuten auf die Quinongruppen, welche die katalytische Funktion von Gittersauerstoff in Metalloxiden nachahmen und eine Schlüsselrolle bei der Dehydrierung spielen.^[8] Die Volumenphase unter der Oberfläche dient als Gerüst und wird durch die Aktivierung der Oberfläche wenig beeinflusst,^[2] was z. B. im Fall von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) auch an der thermodynamischen Stabilität graphitischen Kohlenstoffs liegt. Eine Struktur-Wirkungsbeziehung wurde dagegen z. B. für die Oxidation von Butan an $VOPO_4$ gefunden, wo eine chemisch induzierte Phasenumwandlung stattfindet.^[9] Eine getrennte und detaillierte Analyse des Zusammenwirkens der kinetisch kontrollierten ODH und der thermodynamisch kontrollier-

ten Oberflächenaktivierung, d.h. der Einfluss der Reaktion auf Oberfläche und Volumen des Katalysators, kann somit einen Einblick in die Dynamik der Materialien auf Nanometerbereich geben.

Im Folgenden berichten wir über die herausragenden katalytischen Eigenschaften von ultradispersem Diamant (UDD; Beijing Grish Hitech Co., China) in der ODH von *n*-Butan. Das Material wurde über eine Explosionsmethode hergestellt und oxidativ mittels $H_2SO_4/HClO_4$ -Säurebehandlung von Ruß gereinigt.^[10,11] Die hohe spezifische Oberfläche von UDD ($320\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) ermöglicht eine Rate vergleichbar mit CNT-Katalysatoren. Die Katalyse induziert eine umfassende Umstrukturierung des Kohlenstoff-Kristallgitters von kubischem sp^3 -hybridisiertem UDD zu graphitischen sp^2 -hybridisierten supramolekularen Fullerschalen, wobei die hohe Oberfläche von $328\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ nach den katalytischen Tests erhalten bleibt. Der Strukturwandel erzeugt eine Kohlenstoffoberfläche, welche die ODH von *n*-Butan sehr selektiv katalysiert. UDD ist thermodynamisch instabil und der Phasenübergang zu Kohlenstoff-Nanozwiebeln (OLC) ist von Interesse wegen deren guter Eigenschaften bei der Abschirmung elektromagnetischer Strahlung.^[12] Im Allgemeinen ist die Graphitisierung kinetisch gehindert und benötigt extreme Reaktionsbedingungen ($T > 1000\text{ K}$, Inertgas). Somit belegt die oberflächeninduzierte Gitterumwandlung unmittelbar und sehr

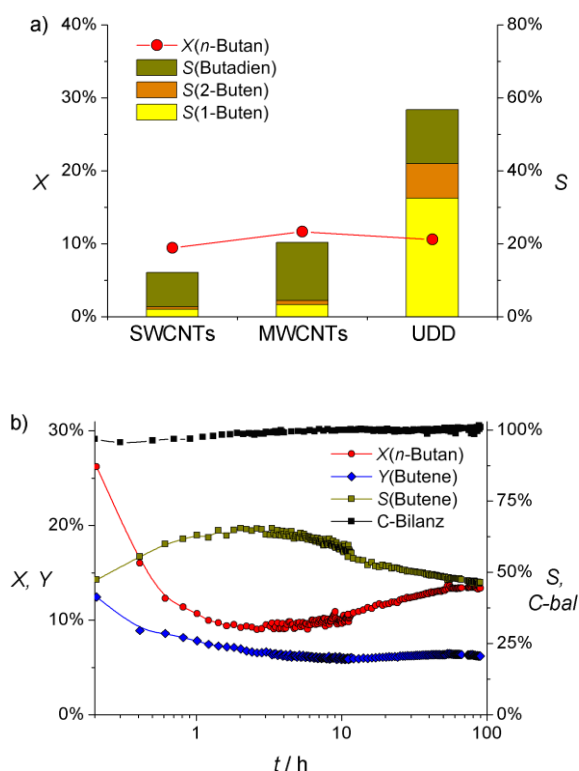


Abbildung 1. a) Katalytische Leistung von Kohlenstoff-Katalysatoren nach einer Reaktionsdauer von 10 h; b) Herausbildung der katalytischen Eigenschaften als Funktion der Reaktionsdauer.

überzeugend die Aktivierung der Oberfläche des UDD-Katalysators.

Ein Vergleich der katalytischen Leistung verschiedener Nano-Kohlenstoffe ist in Abb. 1 a und Tab. 1 gezeigt. Ähnliche Umsätze von 9-12% erlauben den direkten Vergleich der Selektivitäten unabhängig vom Wheeler Typ III Reaktionsnetzwerk^[13] der ODH von *n*-Butan. Es werden lediglich 12% Selektivität zu Butenen an einwandigen CNT (SWCNT) und 20% an mehrwandigen CNT (MWCNT) erzielt. An beiden CNT-Katalysatoren ist die Bildung an Butadien höher als die an 1-Buten und 2-Buten. CO₂ ist das überwiegende Nebenprodukt, während CO nur in Spuren gebildet wird. Frühere Studien zeigen, dass die Verbrennung von Reaktanden und gebildeten Olefinen über unbehandelten MWCNT an den nicht-quinoidischen Sauerstoffspezies abläuft,^[4] was die Selektivität herabsetzt. Dies ist somit auch der dominante Reaktionspfad an den SWCNT.

UDD sticht in der katalytischen Leistung heraus: nach einer Reaktionsdauer von 10 h werden 11% Umsatz und 56% Selektivität beobachtet. Die Konzentrationen von 1-Buten und 2-Buten sind höher als die von Butadien, die weitere Dehydrierung ist demnach deutlich gehindert. Die Senkung der Selektivität zu CO_x und das Ansteigen des CO/CO₂-Verhältnisses deuten auf die effektive Un

Tabelle 1. Katalytische Leistung der Nano-Kohlenstoffe^[a].

Katalysator	X / %	S / %					Y(C ₄₌) / %
		1-C ₄ H ₈	2-C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	CO	CO ₂	
SWCNT	9	2	1	10	8	80	1
MWCNT	12	3	1	16	8	72	2
UDD	11	33	9	15	15	28	6

[a] Alle Daten wurden nach einer Reaktionsdauer von 10 h bei stabiler katalytischer Leistung gemessen (Abb. 1 b).

terdrückung der Verbrennung von *n*-Butan. Unabhängig voneinander lassen beide Effekte auf eine geringere Menge elektrophiler Sauerstoffspezies schließen, welche (i) die unselektive Verbrennung fördern, und (ii) die Verbrennung von CO zu CO₂ katalysieren.^[14] Die TPD-Profile der UDD vor und nach der Reaktion sind in den Hintergrundinformationen (Abb. S1) gezeigt. Vor der Reaktion liegt die Desorptionstemperatur von CO und CO₂ jeweils bei etwa 850 K, was die Sättigung der Oberfläche mit Anhydridgruppen anzeigt. Nach der Reaktion verschieben sich die Desorptionstemperaturen von CO (975 K) und CO₂ (925 K) nach oben, was die Bildung von Quinon- und Laktongruppen anzeigt. Der Austausch elektrophiler gegen nukleophile Sauerstoffgruppen ist durch die Graphitisierung bedingt, wird durch frühere Arbeiten bestätigt und zeigt einmal mehr auf, dass die basischen Sauerstoffgruppen die aktiven und selektiven Zentren für die ODH darstellen. Verglichen mit MWCNT ist auf der Oberfläche der UDD weniger Sauerstoff gebunden, was zeigt, dass nicht alle Gruppen gleichermaßen aktiv sind. Allerdings zeigen die TPD-Profile von MWCNT deutliche Schultern im Tieftemperaturbereich, welche typisch für saure Carboxyl- und Anhygruppen sind, die wiederum unselektiv in der ODH wirken. Die katalytischen Ergebnisse in Tab. 1 zeigen dies sehr deutlich.

In der Anfangsphase des katalytischen Tests ist ein hoher Umsatz von *n*-Butan festzustellen (Abb. 1 b). Dies könnte auf anfängliche Adsorption auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden, wofür auch die C-Bilanz von etwa 95% innerhalb der ersten zwei Stunden spricht. Dennoch wirkt der Katalysator im ursprünglichen Zustand eher unselektiv, was vermutlich an der amorphen Kohlenstoffschicht liegt, welche die kristallinen UDD-Facetten bedeckt. Eine nennenswerte Abscheidung von Ruß kann durch konstante BET-Oberflächen vor und nach der Reaktion ausgeschlossen werden. Eine herausragende katalytische Leistung entwickelt sich nach einer Reaktionsdauer von etwa 2-3 h. Die höchste Selektivität von 60% wird hier bei einem Umsatz von 11% beobachtet. Danach sinkt die Selektivität geringfügig, wobei der Umsatz von *n*-Butan tendenziell leicht ansteigt. Der Langzeittest der UDD (Abb. 1 b) zeigt, dass ein stationärer Zustand nach etwa 50 h bei 13% Umsatz und 47% Selektivität erreicht wird. Die C-Bilanz liegt bei 100±1% und der Gewichtsverlust ist verglichen mit anderen Nano-Kohlenstoffen vernachlässigbar.^[15]

Im Vergleich zu den CNT-Katalysatoren aus früheren^[4] und der vorliegenden Studie zeigen die unbehandelten UDD eine signifikant verbesserte katalytische Leistung in der ODH von *n*-Butan.

Der Durchmesser der UDD wird mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zu etwa 10-15 nm bestimmt (Abb. 2 a). Die hervorgehobenen Gitterebenen zeigen die (111) Ebenen von Diamant mit einem Abstand von 0.206 nm. Die UDD-Oberfläche ist teilweise mit amorphem Kohlenstoff bedeckt. Die dramatische Änderung der Morphologie nach der Reaktion hin zu geschlossen gekrümmten Strukturen aus konzentrischen graphitischen Schichten mit einem Kern aus Diamant ist in Abb. 2 b gezeigt (weiße Pfeile). Der Durchmesser liegt bei 5-15 nm mit etwa 3-10 Graphenschichten. Die Bildung länglicher Partikel mit getrennten sphärischen Schalen, welche über gemeinsame externe Graphenschichten verbunden sind, eine sogenannte ‚pod-of-peas‘-Struktur, wird ebenfalls beobachtet (schwarzer Pfeil).^[16] Die Graphitisierung wurde auch mittels Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS, Abb. 2 c) verfolgt. Die Hauptpeaks bei >290 eV sind charakteristisch für $1s-\sigma^*$ Übergänge, wohingegen der kleine Peak bei 285 eV dem $1s-\pi^*$ Übergang in graphitischem Kohlenstoff zugeordnet wird. Ein deutlicher Anstieg der $1s-\pi^*$ Intensität wird nach der Reaktion festgestellt, was die durch die Katalyse induzierte Graphitisierung belegt. Dementsprechend ändert sich auch die Farbe des Katalysators von grau nach schwarz (Abb. 2 d).

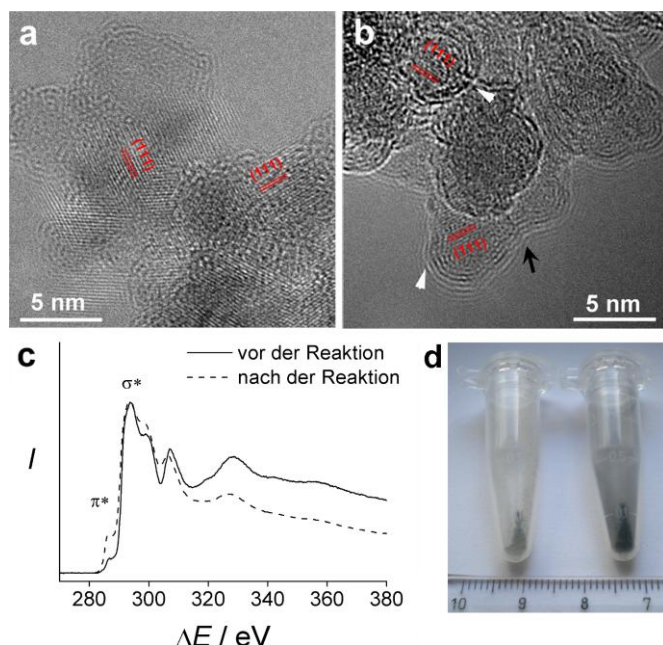


Abbildung 2. (a) HRTEM-Abbildung der UDD; (b) HRTEM-Abbildung des Katalysators nach der Reaktion; (c) EELS-Profil der Proben vor und nach der Reaktion; (d) Photographische Abbildung der Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) der Reaktion.

Die Bildung der Fullerschalen wird der Umstrukturierung der UDD zugeschrieben, da (i) die C-Bilanz während der katalytischen Tests bei 100% liegt und keine Gewichtsänderung stattfindet, (ii) UDD und die gebildeten Nanopartikel mit einer Mikrostruktur bestehend aus Kern und Schale eine ähnliche Größenverteilung aufweisen und (iii) eine strahlungsinduzierte Restrukturierung während der HRTEM-Analyse durch eine kurze Analysenzeit ausgeschlossen werden kann.^[17] Damit beinhaltet die Kohlenstoffquelle zur Bildung der Fullerschalen zum einen den amorphen Kohlenstoff an der UDD-Oberfläche und zum anderen die UDD selbst. Dies wird gestützt durch die quantitative Auswertung der EELS-Spektren, welche einen Anstieg des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs während des katalytischen Tests von 10 auf 25% ergibt.

Die HRTEM-Abbildungen der bei 773 K in Inertgas kalzinierten UDD (Abb. S2) zeigen, dass eine solche Tieftemperaturbehandlung nicht zur Bildung zwiebförmiger Schalen ausreicht. Diese Beobachtung stimmt mit früheren Studien zur gezielten Synthese derartiger Strukturen überein (Tab. 2). Die Schlüsselrolle für die Restrukturierung des Kohlenstoffs spielt somit die Aktivierung von Kohlenwasserstoff- und/oder Sauerstoffmolekülen. Spuren von letzteren können auch in den Kalzinierungsexperimenten^[12] nicht vollständig ausgeschlossen werden und initiieren möglicherweise auch hier den Phasenübergang. Die Stabilität der UDD gegenüber der Tieftemperatur-Kalzinierung wurde zudem mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Abb. 3) bestätigt. Zu Beginn wurde eine starke Aufladung festgestellt bedingt durch die Isolatoreigenschaft der UDD (Abb. 3a, Pfeile). Danach beginnt, bedingt durch strahlungsinduzierte oberflächliche Graphitisierung,^[17] eine rasche Agglomeration (P) von Nanopartikeln (Abb. 3 d). Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei den kalzinierten UDD beobachtet (Abb. 3 c und f), nicht aber bei den UDD, welche in der Katalyse eingesetzt wurden (Abb. 3 b und e). Dies liegt an der Bildung stabiler zwiebförmiger Schalen.

Die Graphitisierung während der ODH-Katalyse nahe der Oberfläche wurde außerdem mit Raman-Spektroskopie untersucht (Abb. 3 g). Nach Abzug des Fluoreszenz-Hintergrundes zeigt das Rohmaterial einen kleinen Peak bei 1330 cm^{-1} , welcher der periodischen C-C Bindung in Diamant entspricht (F_{2g} -Mode). Nach der Reaktion erscheinen zwei breite Bänder bei 1330 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , welche den amorphen (D-Band) und graphitischen (G-Band) Anteilen von Kohlenstoff zugeschrieben werden. Ihre Anwesenheit zeigt die Bildung nanokristalliner graphitischer Partikel. Das breite und intensive D-Band zeigt, erwartungsgemäß für die stark gekrümmte OLC-Struktur, ein defektreiches Material. HRTEM und Raman zeigen, dass der OLC-Katalysator deutlich weniger amorphes Kohlenstoffablagerungen und Oberflächendefekte aufweist als MWCNT-Katalysatoren, welche in der ODH von Propan eingesetzt wurden.^[5] Weil amorpher Kohlenstoff bekanntermaßen die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gegenüber deren Dehydrierung begünstigt,^[7] schließen wir daraus, dass die *in-situ*-Restrukturierung, aus

Tabelle 2. Reaktionsbedingungen für den Phasenübergang von UDD zu OLC.^[12]

d / nm	$T^{[a]} / \text{K}$	$T^{[b]} / \text{K}$	Umgebung	Produkte ^[c]	Lit.
5	1273	> 1423	Ar, 1 bar	OLC-Schale + Diamantkern	[12a]
5	1173	> 1473	2 GPa	OLC, PHC, NR	[12b]
5	1400	1900	vacuum	OLC	[12c]
5	1400	2140	Ar	PHC, NR	[12c]
5	1573	1873	Ar, 1 bar	OLC, PHC, NR	[12d]
5	773	1173	O ₂ , 1 bar	Verbrennung	[12d]

[a] Starttemperatur der Graphitisierung; [b] Temperatur für vollständige Umsetzung; [c] Gefundene Produkte bei vollständiger Umsetzung der UDD; PHC, NR und G stehen für polyedrische Kohlenstoff-Nanopartikel, Nanobänder und Graphit.

der die aktive, selektive und stabile Oberfläche hervorgeht, eine notwendige Voraussetzung für die herausragenden Katalysator ist.

Der Einfluss von Butan und Sauerstoff auf den chemisch induzierten Phasenübergang von ω -VOPO₄ wurde bereits beschrieben,^[9] wobei der Effekt mit CO oder H₂ weniger stark ausgeprägt ist. Es wurde vorgeschlagen, dass der Phasenübergang durch Sauerstoff-Leerstellen ausgelöst wird und die Reduktion von Metallzentren eine wichtige Rolle spielt. Die Umstrukturierung von UDD muss dagegen einem anderen Mechanismus ohne mobilen Sauerstoff folgen. Der Mechanismus der Phasenumwandlung von UDD zu OLC wurde bereits umfassend diskutiert. Die C-C Bindungen zwischen der äußeren und der darunterliegenden (111) Ebene brechen und die äußere Schicht ebnet sich daraufhin, wobei eine Art kuppelförmiges gespanntes graphitisches Impfareal entsteht.^[10,12c,18] Der derart induzierten Bildung von 'graphitischen Inseln' folgt die umfassende Graphitisierung. Abgelöste (111) Ebenen des Diamanten verbinden sich und wickeln sich um die Oberfläche des UDD, wobei eine geschlossene Graphenschicht gebildet wird. Der Nanodiamant im Innern behält seine ursprüngliche Form und schrumpft Stück für Stück während der Transformation. Schließlich wird ein Nano-Kohlenstoff mit zwiebelnähnlicher Schale und Diamantkern gebildet.

Wir stellen hiermit ein vielversprechendes Mitglied aus der Katalysatorfamilie der nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien vor. Der herausragende Katalysator mit Fullerschalen und einem Kern aus Diamant geht aus einer UDD-Vorstufe hervor und die spezifische lokale Umgebung, welche für die Einbettung der aktiven Zentren, d.h. der Quinon-Gruppen, benötigt wird, wird während der Umstrukturierung von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff generiert. Der große Unterschied zwischen (kommerziell erhältlichen) MWCNT und OLC impliziert, dass die graphitische Oberfläche, bedingt durch die kontrollierte Aktivierung von Sauerstoff, sehr stark die selektive Alkanaktivierung begünstigt. Die stark gekrümmte und gespannte graphitische Oberfläche, deren Kohlenstoffatome durch einen gewissen Grad an sp^3 -Hybridisierung charakterisiert sind, scheint eine geeignete Matrix für die

selektive Bildung von Quinongruppen zu sein und unterdrückt sehr effektiv die Bildung elektrophiler Sauerstoffgruppen wie Carboxylsäuren und deren Anhydride. Diese Annahme wird bestärkt durch vorangegangene Arbeiten, da eine Modifizierung mit P₂O₅ oder B₂O₃ ebenfalls deutlich die Totaloxidation hemmt.^[4,5,19] Die gezielte Änderung der Eigenschaften der Oberfläche, wie etwa durch Heteroatome oder Kohlenstoffabscheidung, können daher die katalytischen Eigenschaften verbessern. Die gute Leistung derartiger Kern-Schale-Kohlenstoffkatalysatoren wurde kürzlich in der nicht-oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol gezeigt.^[20] Ähnlich dem Typus der ODH-Reaktionen bestimmt hier das Redox-Paar C=O und C-OH die katalytische Umsetzung, wobei die Regenerierung des aktiven Zentrums allerdings durch thermische Dehydrierung erreicht wird, im Gegensatz zur vorliegenden Studie, in der C-OH mit Sauerstoff reoxidiert wird.

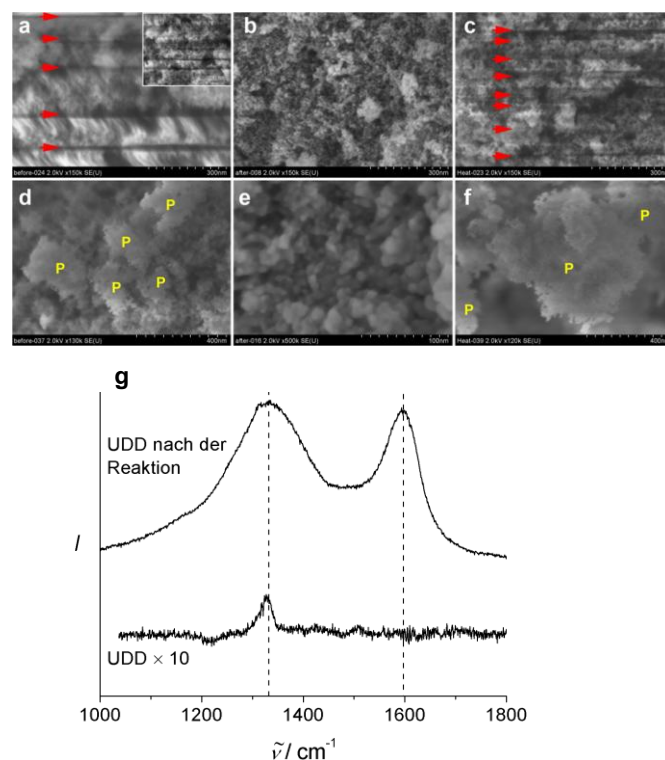


Abbildung 3. SEM-Abbildungen von UDD (a,d) in seiner ursprünglichen Form, (b,e) nach der Reaktion und (c,f) nach der Kalzinierung. Der Einsatz in (a) zeigt eine gering vergrößerte SEM-Abbildung. Die roten Pfeile markieren die Aufladung der Probe und die gelben P's zeigen die gebildeten Partikel. (g) Raman-Spektren der ursprünglichen und behandelten UDD.

Experimentelles und Methoden

Katalytische Tests wurden in einem Quarz-Rohrreaktor mit 180 mg Katalysator bei 723 K und Atmosphärendruck durchgeführt. Die Flussrate lag bei 10 mL min⁻¹ und der Feed bestand aus 2.64 vol% n-Butan und

1.32 vol% O₂ in He. Die Reaktionsprodukte wurden mittels Gaschromatographie (Varian 4900 Micro-GC) quantifiziert. SWCNT (SP7267) und MWCNT (NC 3100) wurden von Thomas Swan und Nanocyl bezogen. Die thermische Stabilität wurde durch Kalzinieren von 180 mg UDD bei 773 K in He (10 mL min⁻¹) für 90 h im selben Reaktor überprüft. Laser Raman Spektroskopie wurde an Pulverproben an einem ISA LabRam Instrument mit einem Olympus BX40 Mikroskop durchgeführt. Die Anregungs-

wellenlänge lag bei 632.8 nm, die spektrale Auflösung bei 0.9 cm⁻¹. HRTEM und EELS wurden an einem Philips CM200 FEG Transmissionselektronenmikroskop bei 200 kV gemessen. SEM-Abbildungen wurden von einem Hitachi S-4800 Instrument bei 2 kV erhalten.

References

- [1] a) K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481; b) P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, **2009**; c) Inno.CNT - Innovationsallianz Carbon Nanotubes, <http://www.inno-cnt.de/> (accessed August 12, 2010); d) C. N. R. Rao, A. Sood, K. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752-7777.
- [2] J. Zhang, D. S. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319-7323.
- [3] a) H. Xie, Z. Wu, S. H. Overbury, C. Liang, V. Schwartz, *J. Catal.* **2009**, *267*, 158-166; b) C. Liang, H. Xie, V. Schwartz, J. Howe, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7735-7741; c) D. E. Resasco, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 708-709; d) D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169-180; e) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76-80; f) K. Chizari, I. Janowska, M. Houllé, I. Florea, O. Ersen, T. Romero, P. Bernhardt, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *380*, 72-80.
- [4] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73-77.
- [5] B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913-6917.
- [6] J. P. Tessonnier, A. Villa, O. Majoulet, D. S. Su, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6543-6546.
- [7] A. Rinaldi, J. Zhang, B. Frank, D. S. Su, S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 254-260.
- [8] a) J. Zhang, X. Wang, Q. Su, L. Zhi, A. Thomas, X. Feng, D. S. Su, R. Schlögl, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11296-11297; b) M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *184*, 153-160; c) Y. Iwasawa, H. Nobe, S. Ogasawara, *J. Catal.* **1973**, *31*, 444-449.
- [9] M. Conte, G. Budroni, J. K. Bartley, S. H. Taylor, A. F. Carley, A. Schmidt, D. M. Murphy, F. Girgsdies, T. Resler, R. Schlögl, *et al.*, *Science* **2006**, *313*, 1270-1273.
- [10] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343-348.
- [11] N. R. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Volk, *Nature* **1988**, *333*, 440-442.
- [12] a) V. Kuznetsov, S. Moseenkov, A. Ischenko, A. Romanenko, T. Buryakov, O. Anikeeva, S. Maksimenko, P. Kuzhir, D. Bychanok, A. Gusinski, *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 2051-2054; b) J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T. Zerda, Y. Zhao, *Carbon* **2004**, *42*, 2691-2697; c) V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, V. I. Zaikovskii, A. L. Chuvilin, *Carbon* **2004**, *42*, 1057-1061; d) N. S. Xu, J. Chen, S. Z. Deng, *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 249-256; e) O. Shenderova, C. Jones, V. Borjanovic, S. Hens, G. Cunningham, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, G. McGuire, *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 2245-2251;
- [13] A. Wheeler, *Adv. Catal.* **1951**, *3*, 249-327.
- [14] A. Bielański, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, CRC Press, **1991**.
- [15] B. Frank, A. Rinaldi, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4462-4470.
- [16] R. Langlet, P. Lambin, A. Mayer, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 115706.
- [17] V. V. Roddatis, V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, D. S. Su, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1964-1967.
- [18] A. Bródka, L. Hawelek, A. Burian, S. Tomita, V. Honkimaäki, *J. Mol. Struct.* **2008**, *887*, 34-40.
- [19] B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 644-648.
- [20] J. Zhang, D.S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8822-8826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8640-8644.