



# Aktivierung und Elektronentransfer-induzierte Reaktion von Kohlendioxid an einer Oxid-Metall-Grenzfläche\*\*

Florencia Calaza,\* Christian Stiehler, Yuichi Fujimori, Martin Sterrer, Sebastian Beeg, Miguel Ruiz-Oses, Niklas Nilius, Markus Heyde, Teemu Parviainen, Karoliina Honkala, Hannu Häkkinen und Hans-Joachim Freund

**Abstract:** Es wurde ein Modellsystem realisiert, das mittels Elektronentransfer durch eine Metall-Isolator-Metall(MIM)-Struktur die Bildung eines CO<sub>2</sub>-Radikalions von aus der Gasphase adsorbiertem Kohlendioxid induziert, welches anschließend zu Oxalat weiterreagiert. Dieser reversible Prozess gestattet eine Studie der involvierten Elementarschritte auf atomarer Ebene. Die Oxalatspezies an der MIM-Grenzfläche wurden mithilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht, chemisch mittels Infrarotspektroskopie identifiziert und ihre Bildung durch Dichtefunktionalrechnungen verifiziert.

CO<sub>2</sub> ist als eines der entscheidenden Treibhausgase bekannt.<sup>[1]</sup> Seit Jahrzehnten sind große Anstrengungen unternommen worden, um CO<sub>2</sub> zu speichern oder das stabile Molekül mittels chemischer Reaktionen in nützliche Substanzen umzuwandeln.<sup>[2]</sup> Der entscheidende Faktor dabei ist die Übertragung eines Elektrons auf das Molekül,<sup>[3]</sup> was etwa 0.6 eV erfordert und mit einer Krümmung des linearen, neutralen CO<sub>2</sub>-Moleküls einhergeht.<sup>[4]</sup> Dieser Prozess kann

anhand des Walsh-Diagramms verstanden werden<sup>[5]</sup> und wurde umfangreich in der Literatur diskutiert.<sup>[6]</sup> Das freie CO<sub>2</sub>-Radikal anion ist metastabil bezüglich der Elektronen-anlagerung und hat eine Lebensdauer von wenigen Millisekunden.<sup>[4b,d,7]</sup> In Molekularstrahlexperimenten wurde nachgewiesen, dass durch Anlagerung eines zusätzlichen neutralen CO<sub>2</sub>-Moleküls an das Radikal anion die thermodynamisch stabile Einheit (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet wird.<sup>[8]</sup> Durch die Übertragung eines zweiten Elektrons auf das Dimer-Anion kann, unter Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, Oxalat gebildet werden. Diese Verbindung kann im Weiteren mit Wasser oder Ammoniak in nützliche Chemikalien umgewandelt werden. Der entscheidende Faktor für das Gelingen dieses Prozesses ist der Elektronentransfer. Als katalytischen Antrieb für solche Reaktionen benötigt man daher eine Elektronenquelle, die es ermöglicht, Ladungen zwischen den Reaktionspartnern hin und her zu transportieren. Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein geeignetes Modellsystem vorzustellen und zu charakterisieren.

Das hier vorgestellte Metall-Isolator-Metall(MIM)-Modellsystem besteht aus Au-Inseln auf einem ultradünnen MgO-Film, der seinerseits auf einem metallischen Träger gewachsen war. Die Metallpartikel dienen als Elektronenspeichermaterial und ermöglichen Ladungstransfer zwischen ihnen und adsorbiertem CO<sub>2</sub> (siehe Lit. [9] für eine konzeptionelle Übersicht). Bereits in der Vergangenheit wurden theoretische und experimentelle Nachweise für eine negative Aufladung der Au-Inseln erbracht, was in einer speziell flachen, flößartigen Morphologie der Nanostrukturen resultiert.<sup>[10,11]</sup> Um die Abstoßung zwischen den Elektronen zu minimieren, lokalisieren sich die Überschussladungen überwiegend am Rand der Nanostrukturen, und wie wir bereits gezeigt haben, lagern sich Moleküle wie CO<sup>[12]</sup> und Isophoron<sup>[13]</sup> genau dort an.<sup>[14]</sup> Hier zeigen wir nun, dass die Au-Inseln Elektronen zu Kohlendioxid übertragen, was zu der Bildung von CO<sub>2</sub>-Radikalionen führt, die in der Folge zu Oxalaten weiterreagieren. Unser Modellsystem bietet damit ein Musterbeispiel zur Herstellung eines realen Katalysatorsystems.

Abbildung 1 zeigt STM-Bilder von zwei Au-Inseln auf einem 2 Monolagen (ML) dünnen MgO/Ag(001)-Film. Die experimentellen Details zur Abscheidung der Au-Partikel sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Wie bereits zuvor nachgewiesen wurde, weisen die Inseln eine zweidimensionale Morphologie mit 1 ML Dicke auf.<sup>[11,15]</sup> Abbildung 1a zeigt einen molekülfreien Cluster mit einer Überschussladung von 0.2 Elektronen pro Atom, die aus dem darunter befindlichen Metallträger stammt.<sup>[14]</sup> Die Über-

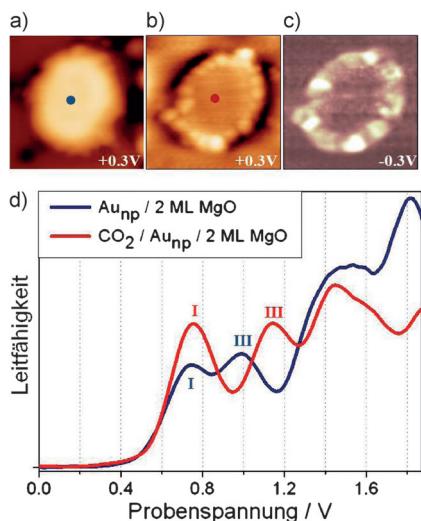
[\*] Dr. F. Calaza, C. Stiehler, Y. Fujimori, Prof. Dr. M. Sterrer,<sup>[+]</sup> S. Beeg, Dr. M. Ruiz-Oses, Prof. Dr. N. Nilius,<sup>[++]</sup> Dr. M. Heyde, Prof. Dr. H.-J. Freund  
Abteilung Chemische Physik  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: calaza@fhi-berlin.mpg.de  
T. Parviainen, Prof. Dr. H. Häkkinen  
Department of Physics, Nanoscience Center  
University of Jyväskylä, 40014 Jyväskylä (Finnland)  
Dr. K. Honkala, Prof. Dr. H. Häkkinen  
Department of Chemistry, Nanoscience Center  
University of Jyväskylä, 40014 Jyväskylä (Finnland)

[+] Permanente Adresse:  
Institut für Physik, University of Graz  
8010 Graz (Österreich)

[+++] Permanente Adresse:  
Institut für Physik, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
26111 Oldenburg (Deutschland)

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Exzellenzcluster UNICAT (Sprecherhochschule: TU Berlin) verwaltet wird und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gegründet wurde, für die finanzielle Unterstützung. F.C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Georg-Forster-Stipendium. C.S. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes und Y.F. dankt dem DAAD und Co. Ltd. Takata für finanzielle Unterstützung. T.P. dankt der Wihuri-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Wir danken W.-D. Schneider für fruchtbare Diskussionen.

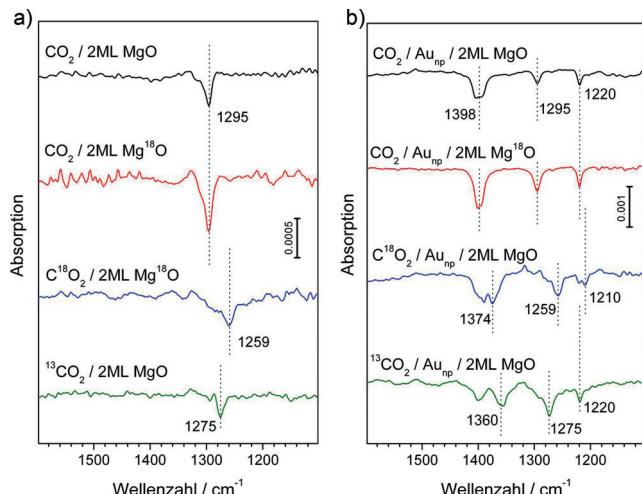
■ Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501420> zu finden.



**Abbildung 1.** STM-Topographiebilder: a) Au-Cluster und b) nach dem Begasen mit  $\text{CO}_2$  ( $8 \times 8 \text{ nm}^2$ , 50 pA). Die Au-Cluster wurden durch Au-Verdampfung auf MgO-Filmen (1 oder 2 ML) bei 300 K hergestellt und anschließend mit 10–15 L  $\text{CO}_2$  in einem Temperaturbereich von 220 bis 250 K begast. Moleküle am Clusterrand in (b) werden erst bei Probenspannungen zwischen –0.5 und 0.5 V sichtbar. c) entsprechende dI/dV-Karten, die die hohe Lokalisierung von elektronischer Zustandsdichte am negativ geladenen Clusterrand zeigen. d) dI/dV-Spektren aufgenommen in der Mitte der Cluster, so wie in (a) (blau) und (b) (rot) gezeigt. Die Lage des 1. (I) und 3. (III) Quantentrog-Zustandes ist im jeweiligen Spektrum eingezeichnet. Zu beachten ist die Streckung der internen Energieskala des Clusters, welche kompatibel mit der  $\text{CO}_2$ -induzierten Verringerung des durch die Goldinseln geformten Elektronenpotentialtopfes ist.

schussladung lagert sich bevorzugt am Clusterrand an und maximiert dort die lokale Zustandsdichte (Abbildung 1c), was dazu führt, dass die chemische Reaktivität des Clusters vorrangig durch die Randatome bestimmt wird. Diese Annahme wird durch die Begasung der Goldinseln mit  $\text{CO}_2$  bestätigt (Abbildung 1b,c). Adsorbate sind ausschließlich bei Tunnelspannungen zwischen –0.5 und 0.5 V sichtbar. Die  $\text{CO}_2$ -Derivate lagern sich überwiegend am Rand der Au-Inseln an (Abbildung 1b) und nur zu einem geringen Teil an spezifischen Bereichen des MgO-Films. Wir zählen etwa 15 Moleküle für Inseln einer durchschnittlichen Größe von  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ .

Während sich andere Moleküle wie Isophoron durch STM-Manipulationstechniken von den Partikeln entfernen ließen, waren  $\text{CO}_2$  und seine Reaktionsprodukte zu stark an die Au-Inseln gebunden und konnten daher nicht verschoben werden. Die Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Cluster wurden mittels dI/dV-Spektroskopie und Leitfähigkeitsbildung untersucht (siehe auch Lit. [13]). Die für die 2D-Gold-Cluster spezifischen Quantentrog-Zustände (QWS)<sup>[15,16]</sup> (Abbildung 1d) verschieben sich in charakteristischer Art und Weise durch die  $\text{CO}_2$ -Adsorption. Tatsächlich scheint die intrinsische Energieskala der Cluster gestreckt, d.h., die Energieverschiebung der oberen QWS ist größer als die der niederen. Anscheinend reduziert die Adsorption von  $\text{CO}_2$  die Größe der Quantentroge in den Goldclustern, was z.B. aus einer Unterdrückung des Ausschmierens der Gold-



**Abbildung 2.** a)  $\text{CO}_2$ -Adsorption (Sättigungsdosierung bei 220 K) auf 2 ML MgO(001)/Ag(001). b)  $\text{CO}_2$ -Adsorption (Sättigungsdosierung bei 220 K) an Au-Clustern (Au-Bedeckung ca. 0.06 ML) auf 2 ML MgO(001)/Ag(001).

Wellenfunktion infolge der Abstoßung mit den Adsorbaten resultieren kann.

Abbildung 2a (oben) zeigt ein Infrarotspektrum eines ultradünnen MgO-Films, der mit  $\text{CO}_2$  nahe der Sättigungsbedeckung bei 220 K begast wurde. Es gibt eine Bande bei  $1295 \text{ cm}^{-1}$ , deren Intensität einer Bedeckung von 0.02 ML  $\text{CO}_2$  entspricht, die über Vergleichsmessungen an einem CO/Pd(111)-Referenzsystem bestimmt wurde. Diese Bedeckung entspricht, in Übereinstimmung mit unabhängigen STS-Messungen,<sup>[17]</sup> der Zahl an Farbzentren ( $\text{F}^+$ ) auf der Oberfläche, die sich insbesondere an den MgO-Kanten anlagern. Die beobachtete Frequenz wäre sowohl mit Carbonat ( $\text{CO}_2$  adsorbiert auf einem Sauerstoffatom des Gitters) als auch Carboxylat ( $\text{CO}_2$  adsorbiert auf einer Sauerstoff-Fehlstelle oder einem Metallion des Gitters) kompatibel.<sup>[18]</sup> Die Bildung von Carbonaten kann durch Messungen von IR-Spektren nach  $\text{CO}_2$ -Begasung auf MgO-Filmen, die mit isotopenmarkiertem Sauerstoff ( $^{18}\text{O}_2$ ) hergestellt wurden, ausgeschlossen werden. Die beobachtete Bande verschiebt sich nicht zu niedrigeren Frequenzen, so wie man es für eine Carbonatbildung aufgrund des schwereren  $^{18}\text{O}$ -Atoms des Substrats erwarten würde. Wenn andererseits  $\text{CO}_2$  entweder Sauerstoff- oder Kohlenstoff-markiert ist, dann verschieben sich die Carboxylatfrequenzen, wie erwartet, zu  $1259 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1275 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 2a). Die Frequenz sowie ein möglicher Adsorptionsplatz auf einem  $\text{F}^+$ -Zentrum ist im Einklang mit Berechnungen für die  $\text{CO}_2$ -Adsorption an MgO(100)-Einkristalloberflächen.<sup>[19]</sup> Allerdings wurde bisher keine umfassende Studie zur  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf MgO(100)-Dünnenschichten auf Ag(001) veröffentlicht, weshalb die Ergebnisse für die MgO(001)-Einkristalle hier, aufgrund des fehlenden Metallträgers, unter Umständen nicht direkt anwendbar sind.

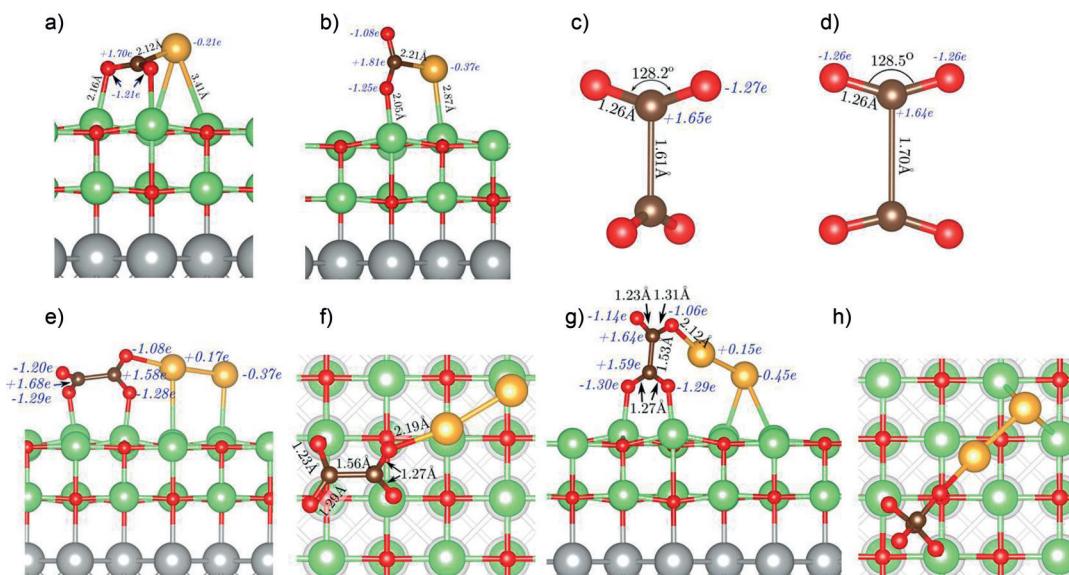
Adsorbiert man  $\text{CO}_2$  an Au-Inseln auf einem MgO-Träger, so werden neue Frequenzbänder beobachtet. Die Goldbedeckung betrug 0.06 ML. Die IR-Spektren bei  $\text{CO}_2$ -Sättigungsbedeckung sind in Abbildung 2b (oben) gezeigt. Es

werden insgesamt drei Banden beobachtet. Die Bande bei  $1294\text{ cm}^{-1}$  wurde bereits zuvor identifiziert und dient im Folgenden als Kalibrier-Standard. Die beiden anderen Banden liegen bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  und  $1398\text{ cm}^{-1}$  und werden Oxalat zugeordnet. Als eine Folge der unregelmäßigen Randform der Nanostrukturen zeigen die Banden einen gewissen Grad an Heterogenität. Die Menge der adsorbierten Moleküle, so wie sie von der goldbedeckten  $\text{MgO}$ -Oberfläche mit einem angenommenen Clusterdurchmesser von  $4\text{--}5\text{ nm}$  (durchschnittliche Nanopartikelgröße, siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) berechnet wurde, stimmt gut mit den beobachteten IR-Intensitäten überein. Bei der Berechnung wurden 15 Moleküle pro Nanopartikel angenommen. Die Grundlage für die Zuordnung der Moleküle zu Oxalaten folgt aus einem Vergleich mit bekannten Oxalat-Übergangsmetallkomplexen in der Literatur,<sup>[20]</sup> welche zwei entsprechende Schwingungsfrequenzen aufweisen.

Ein weiterer Beweis folgt erneut aus Isotopenmarkierungsexperimenten. Erstens beobachteten wir bei einer Markierung der Oxidschicht ( $\text{Mg}^{18}\text{O}$ ) keine Verschiebungen der Banden. Folglich lässt sich die Möglichkeit ausschließen, dass Sauerstoffatome am Clusterrand die Verankerung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle bewirken. Zweitens sind die beobachteten Verschiebungen der Frequenzbanden bei einer Markierung des  $\text{CO}_2$  (Abbildung 2) im Einklang mit der Zuordnung auf Grundlage der Metall-Oxalat-Komplexe. (Dabei ist das Auftreten von Restbanden aufgrund von nichtmarkiertem  $\text{CO}_2$ -Hintergrundgas unvermeidlich.) Insbesondere bei  $^{18}\text{O}$ -markierten  $\text{CO}_2$  verschiebt sich, genauso wie zuvor bei  $\text{MgO}$ , die Carboxylatfrequenz zu  $1258\text{ cm}^{-1}$ , während sich die beiden anderen Banden zu  $1374\text{ cm}^{-1}$  und  $1210\text{ cm}^{-1}$  verschieben. Bei  $^{13}\text{C}$ -Markierung wird eine Verschiebung der Carboxylatbande zu  $1274\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, während die

Banden bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  unverändert bleibt und sich die Bande bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen verschiebt. Für die beiden Oxalatfrequenzen ist eine Analyse der Normalmoden, die für eine planare Oxalatanordnung durchgeführt wurde, in der Literatur erhältlich.<sup>[20]</sup> Die berechneten „In-plane“-Schwingungsfrequenzen zeigen, dass die Bande bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  überwiegend C-O-Streckschwingungs- und O-C-O-Winkeldeformations-Charakter hat, während die Bande bei  $1398\text{ cm}^{-1}$  überwiegend durch C-C-Streckschwingungen gemischt mit einigen C-O-Streckanteilen entsteht. Die beobachteten Isotopenverschiebungen sind vollständig in Einklang mit den qualitativen Zuordnungen und stützen somit nachdrücklich die Zuordnung der beiden beobachteten Banden zu Oxalaten am Rand der Au-Inseln.

Mehrere charakteristische Adsorptionskonfigurationen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  an einem Au-Adatom sowie einem  $\text{Au}_2$ -Addimer auf einem  $\text{MgO}/\text{Ag}(001)$ -Film wurden durch DFT-Rechnungen ermittelt (Abbildung 3; siehe auch Tabelle S1 und die Hintergrundinformationen). Zwei Konfigurationen eines  $\text{AuCO}_2$ -Komplexes wurden gefunden: An der Seite des Au-Atoms gebundenes  $\text{CO}_2$  kann eine parallele und eine senkrechte Anordnung bezüglich der Oberfläche einnehmen (Abbildung 3a,b). In der parallelen Konfiguration überträgt das Au-Atom eine Ladung von  $-0.7\text{ e}^-$  zum  $\text{CO}_2$ , was in einer Adsorptionsenergie von  $-0.58\text{ eV}$  resultiert. In der senkrechten Konfiguration ist der Ladungsübertrag etwas größer, jedoch verringert sich die Adsorptionsstärke verglichen mit dem Fall des reinen Films. In ähnlicher Weise wurden zwei Konfigurationen für die  $\text{CO}_2$ -Adsorption an  $\text{Au}_2$ -Addimeren gefunden. Sowohl die  $\text{CO}_2$ -Bindungsenergie als auch die Größe des Ladungstransfers sind deutlich erhöht, was auf eine noch stärkere  $\text{CO}_2$ -Bindung für größere Au-Cluster hindeutet (Tabelle S1).



**Abbildung 3.** Berechnete Strukturen von  $\text{CO}_2^-$ - und  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Spezies. a,b) Zwei Konfigurationen von  $\text{CO}_2^-$  gebunden an einem Au-Adatom; c,d) verdrehte und planare Strukturen von  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  in der Gasphase; e,f) Seitenansicht und Aufsicht von verdrehtem  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  gebunden an einem Goldaddimer mit der C-C-Bindung parallel zur Oberfläche; g,h) Seitenansicht und Aufsicht von verdrehtem  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  gebunden an einem Goldaddimer mit der C-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche. Farben: Mg grün, O rot, C braun, Au gelb, Ag grau. Blaue und schwarze Schrift bezeichnen Bader-Atomladungen bzw. Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Gasphasenstrukturen in (c) und (d) sind für eine Gesamtladung von  $-1.8\text{ e}^-$  konvergiert (siehe Text).

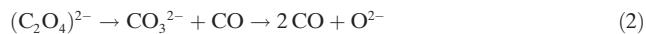
Als nächstes wenden wir uns den Rechnungen an den Oxalatspezies ( $C_2O_4^{2-}$ ) zu. Wir fanden zwei Gasphasenkonfigurationen (verdreht („cross“) und planar) mit C-C-Bindungslängen von 1.61 bzw. 1.70 Å (Abbildung 3c,d). Die Moleküle konvergierten in ein stabiles Minimum mit einer Gesamtladung von  $-1.8|e|$ , was etwa der Ladung des Di-anions entspricht. Bei der Bindung dieses Komplexes an einen  $Au_2$ -Adcluster wurden erneut zwei Konfigurationen mit Adsorptionsenergien von  $-0.95$  eV (C-C-Bindung parallel zur Oberfläche) und  $-0.72$  eV (C-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche) beobachtet (Abbildung 3e,f und 3g,h). In diesen Fällen ist die C-C-Bindungslänge zu 1.56 Å bzw. 1.53 Å reduziert und die Ladungen an der  $C_2O_4$ -Einheit betragen  $-1.59|e|$  bzw.  $-1.55|e|$  (Tabelle S1). Das benachbarte Goldatom ist dabei eindeutig positiv geladen (Abbildung 3e,g). Da die Bildung des stabilen Gold-Oxalat-Komplexes stark von der Reaktionskoordinate abhängt, suggerieren unsere Rechnungen die Oxalatbildung als einen aktvierten Prozess.

Eine Analyse der Schwingungsmoden wurde an den  $Au_2$ -Oxalat-Komplexen durchgeführt (Tabelle S1). Dabei weist die Konfiguration mit der C-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche (Abbildung 3h,i) Eigenmoden bei  $1228\text{ cm}^{-1}$  und  $1414\text{ cm}^{-1}$  auf, die nicht weit von den experimentell beobachteten Frequenzen bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1398\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 2b entfernt liegen.

Um die von der Oberfläche desorbierenden Spezies zu identifizieren, haben wir Experimente mit temperaturprogrammierter Desorption (TPD) durchgeführt (siehe Abbildung S2 für die TPD-Spektren). Dabei wurde lediglich  $CO_2$  als desorbierende Spezies in zwei Desorptionsstadien identifiziert: Carboxylate desorbieren zwischen 280 und 310 K, während Oxalate bei etwa 340 K desorbieren [Gleichung (1)].



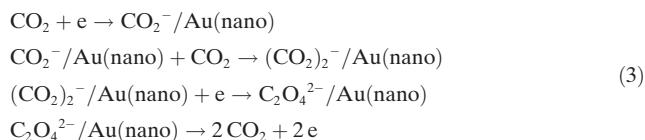
Dieser Prozess ist keineswegs selbstverständlich, da in früheren Arbeiten zu adsorbierten Oxalaten ebenfalls eine alternative Zersetzungsroute aufgezeigt wurde [Gleichung (2)].<sup>[21]</sup>



In diesem Szenario sollte auch CO-Desorption beobachtbar sein, und Sauerstoff würde auf der Oberfläche zurückbleiben und so die Reversibilität des Prozesses begrenzen. Im vorliegenden Fall zeigen die  $CO_2$ -Adsorptions-Desorptions-Experimente eindeutig, dass der Prozess reversibel ist. Ein Grund für die reversible Oxalat-Kohlendioxid-Adsorption-Desorption ist die geringe Oxophilie des Au, welche die Bildung von adsorbiertem Carbonat und damit das Auftreten des alternativen Reaktionsweges verhindert. Diese Reversibilität identifiziert unser System als ein gut geeignetes Modellsystem zur Untersuchung von Elektronentransfer-induzierten Reaktionen an Oberflächen.

Unsere experimentellen und theoretischen Ergebnisse deuten stark auf das folgende Szenario an den Au-Inseln auf dem MgO-Träger hin: Der ultradünne MgO(001)-Film er-

möglicht einen Elektronentransfer von der darunter befindlichen Ag(001)-Oberfläche zu nanoskopischen Au-Inseln, die eine flache, floßartige Morphologie annehmen, wobei die übertragenen Elektronen am Rand der Cluster lokalisiert sind. Kohlendioxid adsorbiert am Rand der Nanoinseln, wandelt sich dort durch Elektronentransfer in Carboxylat um und reagiert dort mit einem anderen  $CO_2$ -Molekül zu Oxalat weiter [Gleichung (3)].



Das gebildete Oxalat desorbiert von der Oberfläche als Kohlendioxid und die Elektronen wandern zurück in die Au-Inseln. Die Reaktion ist vollständig reversibel. Nachweise für das Oxalat-Zwischenprodukt wurden in IRAS-Daten beobachtet und durch DFT-Rechnungen von Oxalatadsorption an  $Au_2$ -Clustern auf dem MgO-Film unterstützt. Weitere experimentelle und numerische Untersuchungen werden durchgeführt, um die Zwischenprodukte vollständig zu charakterisieren und die Aktivierungsbarrieren der Reaktion an den Rändern der Goldinseln aufzuzeigen.

**Stichwörter:** Elektronentransfer · Kohlendioxid · Metall-Isolator-Metall-Struktur · Oxalat · Sauerstoff

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12484–12487  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12661–12665

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change, siehe [http://unfccc.int/ghg\\_data/items/3800.php](http://unfccc.int/ghg_data/items/3800.php).
- [2] a) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; c) J. Paul, C.-M. Pradier, *Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues, Special Publication No. 153*, The Royal Society of Chemistry, London, **1994**; d) *Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas*, Vol. 36 (Hrsg.: D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe, S. Yurchak), Elsevier, Amsterdam, **1988**; e) S. Teuner, *Hydrocarbon Process.* **1985**, *64*, 106; f) F. Solymosi, G. Kutsán, A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 149; g) M. M. Halmann, M. Steinberg, *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*, CRC, Boca Raton, **1998**; h) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89; i) W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703; j) D. Preti, C. Resta, S. Squarcialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12551; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12759; k) W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16833.
- [3] a) H.-J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225; b) F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337.
- [4] a) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1913; b) R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3821; c) J. Pacansky, U. Wahlgren, P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2740; d) D. Schröder, C. A. Schalley, J. N. Harvey, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185*–187, 25.
- [5] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [6] T. Sommerfeld, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 42.

- [7] U. Burghaus, *Prog. Surf. Sci.* **2014**, *89*, 161.
- [8] a) A. Stamatovic, K. Stephan, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, *63*, 37; b) M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, T. D. Märk, E. Recknagel, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 225; c) E. L. Quitevis, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1136; d) M. Lezius, T. Rauth, V. Grill, M. Foltin, T. D. Mark, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 289.
- [9] a) H. J. Freund, N. Nilius, T. Risse, S. Schauermann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8148; b) T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 949.
- [10] D. Ricci, A. Bongiorno, G. Pacchioni, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 036106.
- [11] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206103.
- [12] X. Lin, B. Yang, H. M. Benia, P. Myrach, M. Yulikov, A. Aumer, M. Brown, M. Sterrer, O. Bondarchuk, E. Kieseritzky, J. Rocker, T. Risse, H. Gao, N. Nilius, H. J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7745.
- [13] C. Stiehler, F. Calaza, W.-D. Schneider, N. Nilius, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] X. Lin, N. Nilius, M. Sterrer, P. Koskinen, H. Häkkinen, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 153406.
- [15] X. Lin, N. Nilius, H. J. Freund, M. Walter, P. Frondelius, K. Honkala, H. Häkkinen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 206801.
- [16] C. Stiehler, Y. Pan, W.-D. Schneider, P. Koskinen, H. Häkkinen, N. Nilius, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 115415.
- [17] M. Sterrer, M. Nowicki, M. Heyde, N. Nilius, T. Risse, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 46.
- [18] O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Klivenyi, H. J. Freund, D. Scarano, A. Zecchina, *Surf. Sci.* **1999**, *421*, 176.
- [19] a) G. Pacchioni, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1041; b) G. Preda, G. Pacchioni, M. Chiesa, E. Giamello, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19568; c) C. A. Downing, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 184.
- [20] J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 339.
- [21] a) J. Paul, F. M. Hoffmann, L. L. Robbins, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6967; b) F. M. Hoffmann, M. D. Weisel, J. Paul, *Surf. Sci.* **1994**, *316*, 277; c) R. L. Toomes, D. A. King, *Surf. Sci.* **1996**, *349*, 65.

Eingegangen am 12. Februar 2015,  
veränderte Fassung am 15. März 2015  
Online veröffentlicht am 26. Mai 2015