

# Solvens-induzierte reduktive Aktivierung von CO<sub>2</sub> durch Bismut und Änderung des Reaktionsprodukts von Metalloformiat nach Oxalat

Michael C. Thompson, Jacob Ramsay und J. Mathias Weber\*

**Abstract:** Es wurde untersucht, wie sich die reduktive Aktivierung von CO<sub>2</sub> durch einen atomaren Bi-Modellkatalysator unter aprotischer Solvatisierung verändert. Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie massenselektierter [Bi(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>−</sup>-Clusterionen wurde genutzt, um die Strukturveränderung der molekularen ionischen Kerne dieser Cluster bei wachsender Clustergröße zu verfolgen. Die Interpretation der Infrarotspektren erfolgte durch Vergleich mit Ergebnissen auf der Basis von Dichtefunktionaltheorie. Die Resultate zeigen, dass CO<sub>2</sub> mit Bi in Gegenwart eines Zusatzelektrons ein Metalloformiat-Ion (BiCOO<sup>−</sup>) bildet. Solvatisierung durch zusätzliche CO<sub>2</sub>-Moleküle führt zur Stabilisierung eines Bi<sup>I</sup>-Oxalat-Komplexes und damit zur Änderung des Kernions.

Die elektrokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> ist ein vielversprechender Ansatz für die Entwicklung eines nachhaltigen Treibstoffkreislaufs, mit dem weiterhin chemische Brennstoffe verwendet werden könnten, ohne dabei auf die fortgesetzte Ausbeutung fossiler Rohstoffquellen angewiesen zu sein. Der erste Schritt in einem Zyklus der CO<sub>2</sub>-Umwandlung ist in vielen Fällen die Ein-Elektronen-Reduktion eines CO<sub>2</sub>-Moleküls oder einer CO<sub>2</sub>-Gruppe,<sup>[1]</sup> aber dieser Schritt weist eine ungünstige Energiebilanz auf. Freies CO<sub>2</sub> hat eine negative adiabatische Elektronenaffinität,<sup>[2]</sup> und auch in kondensierter Phase ist das Gleichgewichtspotential für die Bildung von CO<sub>2</sub><sup>−</sup> in den meisten Lösungsmitteln stark negativ.<sup>[3]</sup> Allerdings kann das entstehende CO<sub>2</sub><sup>−</sup> durch Wechselwirkung mit einem Katalysator stabilisiert werden, z.B. als Carboxylat-Gruppe. Ohne verfügbare protische Reaktionspartner hat das intermediäre CO<sub>2</sub><sup>−</sup> die Tendenz, mit einem weiteren CO<sub>2</sub>-Molekül letztlich ein Oxalat-Ion zu bilden.<sup>[4]</sup> In heterogener Katalyse mit metallischen Katalysatoren vollzieht sich die Ein-Elektronen-Reduktion durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche des Katalysators. Die besten Katalysatoren sind dabei nicht atomar glatte, sondern sehr raue Elektroden, z.B. aus Nanopartikeln.<sup>[5]</sup> In Gegenwart geeigneter Promotoren (z.B. ionischer Flüssigkeiten<sup>[1]</sup>) sind raue Bismut-Elektroden sehr effiziente und selektive Katalysatoren für die elektrochemische Umwandlung von CO<sub>2</sub> in CO.<sup>[5c,d]</sup>

Die Vielzahl verschiedener Bindungsstellen und die große Vielfalt gelöster und adsorbierter Spezies in elektrochemischen Zellen in activo stellen große Hindernisse für ein detailliertes molekulares Verständnis der Mechanismen für die CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalyse dar.

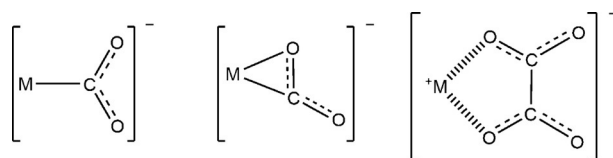
Um diese Probleme zu umgehen, bietet es sich an, vereinfachte Modellsysteme zu untersuchen, die detaillierter charakterisiert und mit besserer Kontrolle über die beteiligten molekularen Spezies und die Solvens-Umgebung des aktivierten Komplexes präpariert werden können. Die Spektroskopie massenselektierter Clusterionen in vacuo hat sich in diesem Zusammenhang als wertvolles Instrument erwiesen. Photodissoziationsspektroskopie im Infraroten bietet einen besonders attraktiven Zugang zu Strukturmotiven und chemischen Wechselwirkungen, sowohl für Homogenkatalysatoren<sup>[6]</sup> als auch für Modellsysteme von Heterogenkatalysatoren.<sup>[7]</sup> Clusterionen aus einzelnen Metallatomen mit ein bis zwei CO<sub>2</sub>-Liganden und mehreren Solvens-Molekülen können als Beispiele für solche Modellsysteme dienen. Mit solchen Clustern kann die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit einem niedrig koordinierten geladenen Atom (z.B. ein Eckatom) an der Oberfläche eines Heterogenkatalysators modellhaft untersucht werden. Die Gegenwart zusätzlicher Elektronendichte hat einen drastischen Einfluss auf die Frequenzen der CO-Streckschwingungen in CO<sub>2</sub>-Molekülen oder -Gruppen. Diese Schwingungsmoden enthalten daher Informationen über wichtige strukturelle und elektronische Eigenschaften negativ geladener Komplexe von CO<sub>2</sub> mit Metallatomen.

Hier zeigen wir Schwingungsspektren massenselektierter [Bi(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>−</sup>-Cluster-Anionen (*n* = 2–9), die durch das Einbringen laserverdampfter Bi-Atome in eine CO<sub>2</sub>-Überschallexpansion<sup>[8]</sup> erzeugt wurden (siehe Hintergrundinformationen für experimentelle Details). Das Ziel ist die detaillierte Untersuchung der Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Bi im Kontext der Mechanismen in der heterogenen CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalyse.

Frühere Arbeiten an ähnlichen Clustersystemen zeigen mehrere mögliche Struktur motive in anionischen Metall-CO<sub>2</sub>-Komplexen auf (Schema 1). Die Münzmetalle bilden Metalloformiat-Komplexe,<sup>[7,9]</sup> wohingegen mit Übergangs-

[\*] M. C. Thompson, Dr. J. Ramsay, Prof. Dr. J. M. Weber  
JILA und Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Colorado  
440 UCB, Boulder, CO 80309-0440 (USA)  
E-Mail: weberjm@jila.colorado.edu

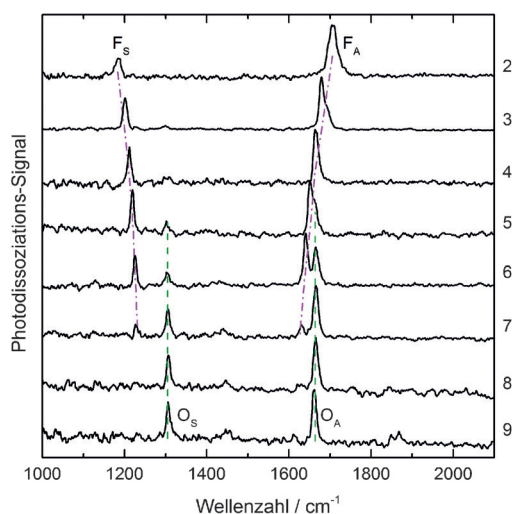
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607445> zu finden.



**Schema 1.** Bindungsmotive in Metall-CO<sub>2</sub>-Komplexen. Links: Metalloformiat; Mitte: zweizähnig; rechts: Oxalat.

metallen der vierten Periode Koordinationskomplexe entstehen, die zweizählige ( $\eta^2$ -)Bindungsmotive zwischen  $\text{CO}_2$ -Liganden und dem Metallatom über Metall-C- und Metall-O-Bindungen aufweisen.<sup>[9,10]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist die Wechselwirkung über zwei Metall-O-Bindungen, entweder mit einem einzelnen  $\text{CO}_2$ -Molekül<sup>[11]</sup> oder in einem Oxalat-Komplex.<sup>[9,10b]</sup> Während die Bindungsenergie zwischen Metall und Ligand in Metalloformiat-Komplexen typischerweise 20–40  $\text{kJ mol}^{-1}$  beträgt, liegt sie in den beiden anderen Strukturmotiven normalerweise wesentlich höher ( $> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die verschiedenen Bindungsmotive haben sehr unterschiedliche IR-Signaturen und reagieren in verschiedener Weise auf Solvatisierung.

In Metall- $\text{CO}_2$ -Clusterionen können  $\text{CO}_2$ -Moleküle zwei mögliche Rollen einnehmen: Sie können entweder Teil des molekularen ionischen Kerns (im Weiteren als „Kernion“ bezeichnet) sein, d. h., sie sind ganz oder teilweise reduziert, oder sie können das Kernion solvatisieren. Dabei hat die hohe Bindungsenergie eines dem Kernion zugehörigen  $\text{CO}_2$ -Liganden zur Folge, dass Photodissoziation des Kernions nach Absorption eines einzelnen IR-Photons auf einem Fundamental-Übergang einer CO-Streckschwingung nicht möglich ist. Abbildung 1 zeigt die IR-Photodissoziations-



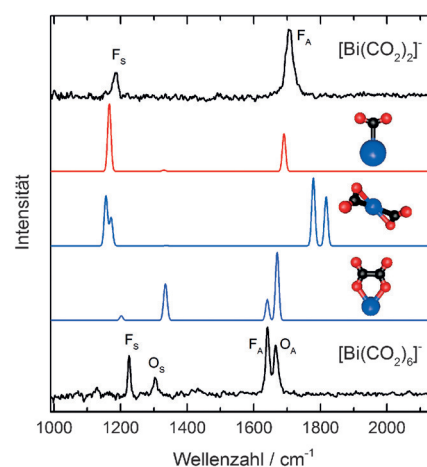
**Abbildung 1.** Infrarot-Photodissoziationsspektren von  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_n]^-$ -Clusterionen ( $n=2-9$ , siehe Zahlen am rechten Abbildungsrand). Jedes Spektrum wurde separat entsprechend dem jeweiligen intensivsten Peak skaliert. Die symmetrischen (Subskript S) und antisymmetrischen (Subskript A) CO-Streckschwingungsmoden des Metalloformiat-Motivs sind mit „F“ gekennzeichnet (gestrichelte/gepunktete violette Linien), die der Oxalat-Komplexe mit „O“ (gestrichelte grüne Linien). Siehe auch Abbildung 2.

spektren von  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_n]^-$ -Clusteranionen im Spektralbereich der CO-Streckschwingungen der ganz oder teilweise reduzierten  $\text{CO}_2$ -Liganden. Die Spektren weisen vier charakteristische Signaturen auf. In den Spektren der kleineren Cluster sind je zwei Peaks zu beobachten. Einer dieser Peaks ( $F_S$ ) verschiebt sich mit zunehmender Clustergröße zu höheren Wellenzahlen, während der andere ( $F_A$ ) rotverschoben wird. Bei etwas größeren Clustern ( $n=5$ ) tauchen zwei wei-

tere Peaks auf ( $O_S$ ,  $O_A$ ), die mit zunehmender Clustergröße an Intensität relativ zu  $F_S$  und  $F_A$  gewinnen und bei den größten hier untersuchten Clustern die Spektren dominieren. Die Signaturen  $O_S$  und  $O_A$  zeigen keine signifikante Verschiebung als Funktion der Clustergröße.

Die Veränderung der IR-Signaturen legt nahe, dass sich bei zunehmender Clustergröße die Struktur des Kernions ändert. Ähnliche Effekte sind bei einer Reihe von Clustersystemen beobachtbar, unter anderem auch bei reinen  $\text{CO}_2$ -Clusteranionen.<sup>[12]</sup> In diesen Systemen spiegelt sich die empfindliche Balance zwischen elektronischer Stabilität und Solvatisierungsenergie für verschiedene Kernionen wider.

Mithilfe quantenchemischer Rechnungen zu Strukturen und IR-Spektren in  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_n]^-$ -Clustern (siehe Abbildung 2 und Hintergrundinformationen) können die Peaks  $F_S$  und  $F_A$  als Signaturen der symmetrischen bzw. antisymmetrischen CO-Streckschwingungen in Metalloformiat-Komplexen



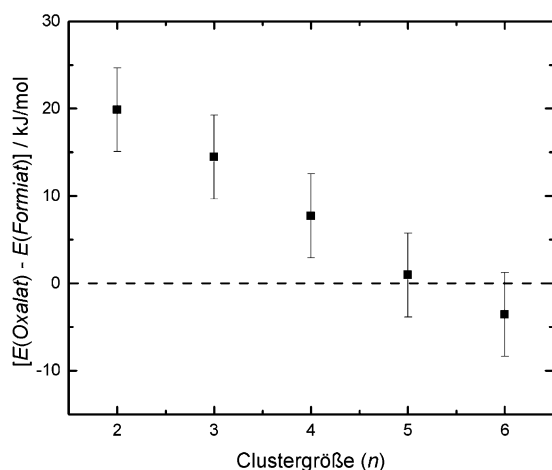
**Abbildung 2.** Vergleich experimenteller und berechneter IR-Spektren. Oben: experimentelles Spektrum für  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_2]^-$  (schwarz). Zweite Kurve von oben: berechnetes Spektrum für  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_2]^-$  mit Triplet-Formiat-Struktur (rot). Mitte: berechnetes Spektrum für  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_3]^-$  mit Singulett-„Schmetterlings“-Struktur (blau). Zweite Kurve von unten: berechnetes Spektrum für  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_6]^-$  mit Triplet-Oxalat-Struktur (violett). Unten: experimentelles Spektrum für  $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_6]^-$  (schwarz). Man beachte die Verschiebung von  $F_A$  zu Wellenzahlen unterhalb von  $O_A$  mit wachsender Clustergröße. Als Folge trägt  $F_A$  einen Teil der beobachteten Intensität des Peaks bei niedrigeren Wellenzahlen in der  $F_A/O_A$ -Region für  $n=6$ . Zur besseren Anschaulichkeit sind hier nur die Strukturen der Kernionen gezeigt. Die Strukturen der für die Rechnungen verwendeten Cluster sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Strukturen: schwarz C, rot O, blau Bi.

identifiziert werden. Dies impliziert, dass die Komplexe Triplet-Multiplizität aufweisen, da der solvatisierte Singulett-Zustand für  $n=2$  eine  $\eta^2$ -Konfiguration und ca. 40  $\text{kJ mol}^{-1}$  höhere Energie aufweist. Die berechneten IR-Spektren weiterer Singulett-Strukturen, in denen zwei  $\text{CO}_2$ -Moleküle in einem  $\text{Bi}(\text{CO}_2)_2^-$ -Kernion jeweils zweizählig an das Bi-Atom gebunden sind, passen nicht zu den experimentell beobachteten Spektren, unabhängig von der Clustergröße (Abbildung 2).

Die Bi-C-Bindung im Bismutoformiat-Ion ist eine  $\sigma$ -Bindung unter Einbeziehung des p-Orbitals des Bi-Atoms

entlang der Bi-C-Kernverbindungsachse. Sie ist damit etwas anders als die entsprechende Bindung in den Metalloformiat-Ionen der Münzmetalle,<sup>[7]</sup> in denen die  $\sigma$ -Bindung mit dem Valenz-s-Orbital des Metallatoms erzeugt wird (siehe Hintergrundinformationen).

Die Peaks  $O_s$  und  $O_A$  können den gleichphasigen symmetrischen und antisymmetrischen CO-Streckschwingungen eines Bi<sup>I</sup>-Oxalat-Komplexes zugeordnet werden (siehe Abbildung 2 und Hintergrundinformationen). Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (siehe Hintergrundinformationen) ergeben, dass es sowohl Singulett- als auch Triplett-Strukturen für dieses Strukturmotiv gibt. Interessanterweise ist die Singulett-Konfiguration energetisch am niedrigsten (sogar für  $n = 2$ ), während die Triplett-Konfiguration durch zunehmende Solvatisierung stabilisiert wird und bei  $n \approx 5$  isoenergetisch mit dem Metalloformiat-Motiv wird (Abbildung 3). Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass die Ionen vorzugsweise in Triplett-Zuständen gebildet werden, wahrscheinlich über den  $^3P_2$ -Grundzustand des Bi<sup>-</sup>-Anions, das anschließend mit CO<sub>2</sub>-Molekülen in der Überschallexpansion reagiert.



**Abbildung 3.** Energiedifferenz zwischen Triplett-Oxalat- und Triplett-Formiat-Kernionen-Strukturen als Funktion der Clustergröße (die verwendeten Cluster-Strukturen befinden sich in den Hintergrundinformationen).

Die Stabilisierung des Triplett-Oxalat-Motivs gegenüber der Metalloformiat-Struktur kann mithilfe einer natürlichen Populationsanalyse erklärt werden. Die Partialladung auf dem Oxalat-Ion beträgt ca.  $-1.5$ , während die Partialladung auf der COO<sup>-</sup>-Gruppe des Metalloformiat-Ions mit  $-0.9$  geringer ausfällt. Dies bedeutet, dass die Solvatisierung eines Oxalat-Ions aufgrund seiner höheren Partialladung energetisch günstiger ist. Damit ist der Energiegewinn pro Solvensmolekül für die Oxalat-Struktur größer als für die Metalloformiat-Struktur. Bei  $n = 6$  überwiegt der Effekt der differentiellen Solvatisierungsenergie für das Oxalat die größere intrinsische Stabilität des Metalloformiat-Kernions und bewirkt das „Umschalten“ des experimentell beobachteten molekularen Strukturmotivs. Es sei angemerkt, dass die entsprechende Strukturänderung in reinen (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>-Clustern

durch die unterschiedliche Größe der verschiedenen Kernionen bedingt wird, im Unterschied zu den hier vorliegenden unterschiedlichen Partialladungen der verschiedenen Struktur motive in [Bi(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>-Clustern.

Die Zuordnung der IR-Signaturen führt unmittelbar zu folgenden Rückschlüssen:

- 1) Wie bereits erwähnt bildet BiCO<sub>2</sub><sup>-</sup> einen Bismutoformiat-Komplex, ähnlich den Komplexen von CO<sub>2</sub> mit Au,<sup>[7a]</sup> Ag<sup>[7b]</sup> und Cu.<sup>[9]</sup>
- 2) Die zunehmende Rotverschiebung sowohl von  $F_A$  als auch des Mittelwerts aus  $F_A$  und  $F_S$  (siehe Hintergrundinformationen) zeigt mit wachsender Clustergröße eindeutig, dass der BiCO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Metalloformiat-Komplex vorzugsweise an der Carboxylat-Gruppe solvatisiert wird. Die Solvensmoleküle polarisieren die Zusatzladung des Komplexes, ziehen sie verstärkt auf den teilweise reduzierten CO<sub>2</sub>-Liganden und reduzieren ihn damit mehr und mehr, ähnlich wie bei anionischen Münzmetall-CO<sub>2</sub>-Clustern. Die leichte Blauverschiebung von  $F_S$  kommt durch die Verringerung des O-C-O-Bindungswinkels und die damit einhergehende Verminderung der Kopplung der beiden CO-Oszillatoren zustande.
- 3) Bi<sup>I</sup>-Oxalat bildet die dominierende Kernionen-Struktur in den größeren Clustern. Dies ist ein bemerkenswerter Unterschied zu anderen Metalloformiat-Systemen.<sup>[7,9]</sup> Während zunehmende Solvatisierung der Carboxylat-Gruppe in Metalloformiat-Komplexen der Münzmetalle lediglich die reduktive Aktivierung des CO<sub>2</sub>-Liganden verstärkt<sup>[7,9]</sup> und für Ag Isomere mit CO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Kernionen in Koexistenz mit Metalloformiat-Isomeren beobachtet wurden,<sup>[7b]</sup> ist der vorliegende Fall bisher der einzige, bei dem eine vollständige Umwandlung von einer Formiat- in eine Oxalat-Struktur nachgewiesen werden kann.

Die Solvens-induzierte Veränderung der Kernionen-Struktur spiegelt sich in den relativen Energien der Formiat- und Oxalat-Strukturen für verschiedene Clustergrößen wider. Für jede Clustergröße gibt es eine Vielzahl an Solvenskonformeren mit sehr ähnlichen Energien. Während eine vollständige Erfassung aller Konformere unpraktikabel ist, zeigen stichprobenartige Rechnungen für kleine Cluster, dass die Energien aller Solvenskonformere für ein bestimmtes Kernion in einem Intervall von ca. 5 kJ mol<sup>-1</sup> zu erwarten sind. Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der berechneten Energien von Formiat- und Oxalat-Strukturen mit konvergierten Solvenskonformeren für verschiedene Clustergrößen, wobei ein Konfidenzintervall von 5 kJ mol<sup>-1</sup> für die relativen berechneten Energien verwendet wurde. Bei  $n \approx 5$  wird die Oxalat-Struktur energetisch günstiger als die Formiat-Struktur, in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Resultaten.

Ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Elektrokatalyse ist an dieser Stelle angebracht. Für alle Metall-CO<sub>2</sub>-Cluster [M(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, bei denen das Kernion als Metalloformiat vorliegt,<sup>[7,9]</sup> haben sich nanostrukturierte Elektroden dieser Metalle als gute bis exzellente Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit hoher Selektivität für die CO-Erzeugung bei geringen Überspannungen erwiesen.<sup>[1,5b-d,13]</sup> Die für die Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CO not-

wendigen Protonen kamen dabei oft von ionischen Flüssigkeiten, die in solchen Experimenten als Promotoren verwendet wurden.<sup>[1,5c,d]</sup> Es wird seit langer Zeit auf Grundlage chemischer Intuition (aber ohne eindeutigen Beweis) vermutet,<sup>[14]</sup> dass der aktivierte Komplex in der heterogenen elektrokatalysierten CO<sub>2</sub>-Reduktion von einer funktionalen CO<sub>2</sub>-Gruppe gebildet wird, die in einem Metalloformiat-ähnlichen Motiv an ein exponiertes (d.h. niedrig koordiniertes) Metallatom auf der Elektrodenoberfläche gebunden ist. Die strukturelle Ähnlichkeit der Kernionen in den analogen [M(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>−</sup>-Clustersystemen verleiht dieser Auffassung Glaubwürdigkeit. Darüber hinaus ist die Beobachtung des Oxalat-Motivs in den größeren Clustern konsistent mit elektrochemischen Experimenten in kondensierter Phase, in denen Oxalat als das Hauptprodukt der CO<sub>2</sub>-Reduktion in aprotischen Lösungsmitteln nachgewiesen wurde.<sup>[4]</sup> Diese Analogien zwischen Resultaten aus Clusterexperimenten und Beobachtungen in elektrochemischen Experimenten sind ein bedeutender Schritt hin zum Verständnis der molekularen Mechanismen der heterogenen CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalyse.

### Danksagung

Wir danken der National Science Foundation (NSF) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des NSF AMO Physics Frontier Center at JILA (Grant No. PHY-1125844). Wir danken ebenso dem U.S. Department of Education für ein GAANN-Doktorandenstipendium für M.C.T.

**Stichwörter:** Bismut · Clusterverbindungen · Heterogene Katalyse · IR-Spektroskopie · Solvatisierung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15171–15174  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15396–15399

- [1] B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, *Science* **2011**, *334*, 643–644.

- [2] M. Knapp, O. Echt, D. Kreisler, T. D. Märk, E. Recknagel, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 225–231.  
[3] J. O. Bockris, J. C. Wass, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2521–2528.  
[4] A. Gennaro, A. A. Isse, M. G. Severin, E. Vianello, I. Bhugun, J. M. Saveant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3963–3968.  
[5] a) C. W. Li, J. Ciston, M. W. Kanan, *Nature* **2014**, *508*, 504–507; b) Y. H. Chen, C. W. Li, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19969–19972; c) J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8798–8801; d) J. Medina-Ramos, J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8361–8367.  
[6] a) F. S. Menges, S. M. Craig, N. Toetsch, A. Bloomfield, S. Ghosh, H.-J. Krueger, M. A. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1282–1285; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1304–1307; b) E. M. Duffy, B. M. Marsh, E. Garand, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6326–6332.  
[7] a) B. J. Knurr, J. M. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18804–18808; b) B. J. Knurr, J. M. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10764–10771.  
[8] J. M. Weber, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 043301.  
[9] B. J. Knurr, J. M. Weber, *J. Chem. Phys.* **2014**, *118*, 10246–10251.  
[10] a) B. J. Knurr, J. M. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4056–4062; b) B. J. Knurr, J. M. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8753–8757.  
[11] G. B. S. Miller, T. K. Esser, H. Knorke, S. Gewinner, W. Schöellkopf, N. Heine, K. R. Asmis, E. Uggerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14407–14410; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14635–14638.  
[12] a) T. Tsukuda, M. A. Johnson, T. Nagata, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 429–433; b) J. W. Shin, N. I. Hammer, M. A. Johnson, H. Schneider, A. Glöss, J. M. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3146–3152.  
[13] C. W. Li, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7231–7234.  
[14] Y. Hori in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 42 (Hrsg.: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco), Springer, New York, **2008**, S. 89–189.

Eingegangen am 1. August 2016,  
veränderte Fassung am 10. September 2016  
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2016