

Solvans-induzierte reduktive Aktivierung von CO₂ 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 CO₂ durch einen atomaren Bi-Modellkatalysator unter aprotischer Solvatisierung verändert. Infrarot-Photodissoziationspektroskopie massenselektierter [Bi(CO₂)_n]⁻-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 CO₂ mit Bi in Gegenwart eines Zusatzelektrons ein Metalloformiat-Ion (BiCOO⁻) bildet. Solvatisierung durch zusätzliche CO₂-Moleküle führt zur Stabilisierung eines Bi^l-Oxalat-Komplexes und damit zur Änderung des Kernions.

Die elektrokatalytische Reduktion von CO₂ 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 CO₂-Umwandlung ist in vielen Fällen die Ein-Elektronen-Reduktion eines CO₂-Moleküls oder einer CO₂-Gruppe,^[1] aber dieser Schritt weist eine ungünstige Energiebilanz auf. Freies CO₂ hat eine negative adiabatische Elektronenaffinität,^[2] und auch in kondensierter Phase ist das Gleichgewichtspotential für die Bildung von CO₂⁻ in den meisten Lösungsmitteln stark negativ.^[3] Allerdings kann das entstehende CO₂⁻ durch Wechselwirkung mit einem Katalysator stabilisiert werden, z.B. als Carboxylat-Gruppe. Ohne verfügbare protische Reaktionspartner hat das intermediäre CO₂⁻ die Tendenz, mit einem weiteren CO₂-Molekül letztlich ein Oxalat-Ion zu bilden.^[4] 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 rau Elektroden, z.B. aus Nanopartikeln.^[5] In Gegenwart geeigneter Promotoren (z.B. ionischer Flüssigkeiten^[1]) sind rau Bismut-Elektroden sehr effiziente und selektive Katalysatoren für die elektrochemische Umwandlung von CO₂ in CO.^[5c,d]

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 CO₂-Reduktionskatalyse dar.

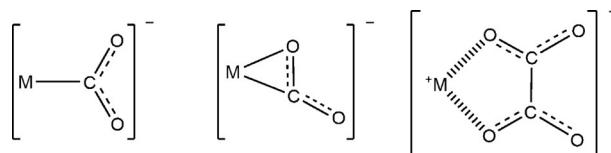
Um diese Probleme zu umgehen, bietet es sich an, vereinfachte Modellsysteme zu untersuchen, die detaillierter charakterisiert und mit besserer Kontrolle über die beteiligten molekularen Spezies und die Solvens-Umgebung des aktivierten Komplexes präpariert werden können. Die Spektroskopie massenselektierter Clusterionen in vacuo hat sich in diesem Zusammenhang als wertvolles Instrument erwiesen. Photodissoziationspektroskopie im Infraroten bietet einen besonders attraktiven Zugang zu Strukturmotiven und chemischen Wechselwirkungen, sowohl für Homogenkatalysatoren^[6] als auch für Modellsysteme von Heterogenkatalysatoren.^[7] Clusterionen aus einzelnen Metallatomen mit ein bis zwei CO₂-Liganden und mehreren Solvens-Molekülen können als Beispiele für solche Modellsysteme dienen. Mit solchen Clustern kann die Wechselwirkung von CO₂ 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 CO₂-Molekülen oder -Gruppen. Diese Schwingungsmoden enthalten daher Informationen über wichtige strukturelle und elektronische Eigenschaften negativ geladener Komplexe von CO₂ mit Metallatomen.

Hier zeigen wir Schwingungsspektren massenselektierter [Bi(CO₂)_n]⁻-Cluster-Anionen ($n=2-9$), die durch das Einbringen laserverdampfter Bi-Atome in eine CO₂-Überschallexpansion^[8] erzeugt wurden (siehe Hintergrundinformationen für experimentelle Details). Das Ziel ist die detaillierte Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂ mit Bi im Kontext der Mechanismen in der heterogenen CO₂-Reduktionskatalyse.

Frühere Arbeiten an ähnlichen Clustersystemen zeigen mehrere mögliche Struktur motive in anionischen Metall-CO₂-Komplexen auf (Schema 1). Die Münzmetalle bilden Metalloformiat-Komplexe,^[7,9] 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-CO₂-Komplexen. Links: Metalloformiat; Mitte: zweizähnig; rechts: Oxalat.

metallen der vierten Periode Koordinationskomplexe entstehen, die zweizähnige (η^2 -)Bindungsmotive zwischen CO_2 -Liganden und dem Metallatom über Metall-C- und Metall-O-Bindungen aufweisen.^[9,10] Eine weitere Möglichkeit ist die Wechselwirkung über zwei Metall-O-Bindungen, entweder mit einem einzelnen CO_2 -Molekül^[11] oder in einem Oxalat-Komplex.^[9,10b] Während die Bindungsenergie zwischen Metall und Ligand in Metalloformiat-Komplexen typischerweise 20–40 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- CO_2 -Clusterionen können 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 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-

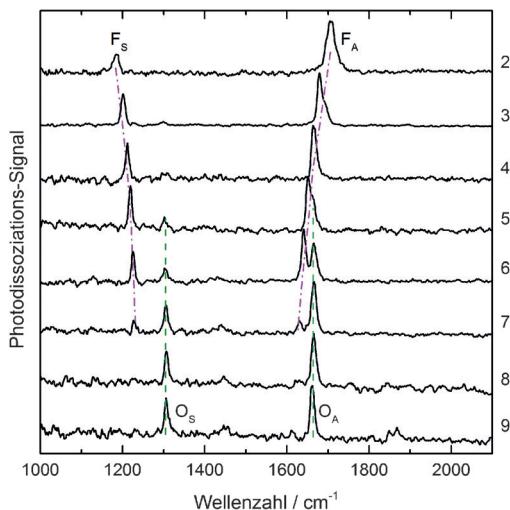


Abbildung 1. Infrarot-Photodissoziationsspektren von $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_n]^-$ -Clusterionen ($n=2-9$, siehe Zahlen am rechten Abbildungsrand). Jedes Spektrum wurde separat entsprechend dem jeweiligen intensivsten Peak skaliert. Die symmetrischen (Subskript S) und antisymmetrischen (Subskript A) 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 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 Cluster-Systemen beobachtbar, unter anderem auch bei reinen CO_2 -Clusteranionen.^[12] 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

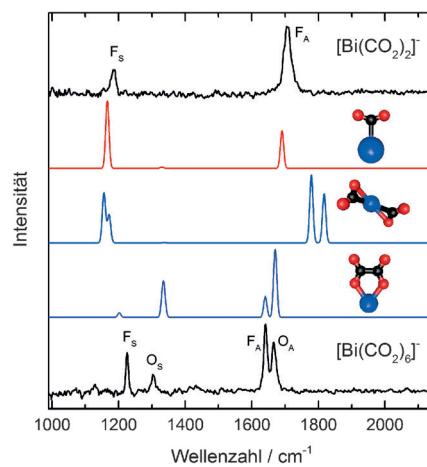


Abbildung 2. Vergleich experimenteller und berechneter IR-Spektren. Oben: experimentelles Spektrum für $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_2]^-$ (schwarz). Zweiere Kurve von oben: berechnetes Spektrum für $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_2]^-$ mit Triplet-Formiat-Struktur (rot). Mitte: berechnetes Spektrum für $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_3]^-$ mit Singulett-„Schmetterlings“-Struktur (blau). Zweiere Kurve von unten: berechnetes Spektrum für $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_4]^-$ 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 η^2 -Konfiguration und ca. 40 kJ mol^{-1} höhere Energie aufweist. Die berechneten IR-Spektren weiterer Singulett-Strukturen, in denen zwei CO_2 -Moleküle in einem $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_2]^-$ -Kernion jeweils zweizähnig 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 σ -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,^[7] in denen die σ -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 $\text{Bi}^{\text{l}}\text{-Oxalat-Komplexes}$ zugeordnet werden (siehe Abbildung 2 und Hintergrundinformationen). Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (siehe Hintergrundinformationen) ergeben, dass es sowohl Singulett- als auch Triplet-Strukturen für dieses Strukturmotiv gibt. Interessanterweise ist die Singulett-Konfiguration energetisch am niedrigsten (sogar für $n=2$), während die Triplet-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 Triplet-Zuständen gebildet werden, wahrscheinlich über den 3P_2 -Grundzustand des $\text{Bi}^{\text{l}}\text{-Anions}$, das anschließend mit CO_2 -Molekülen in der Überschallexpansion reagiert.

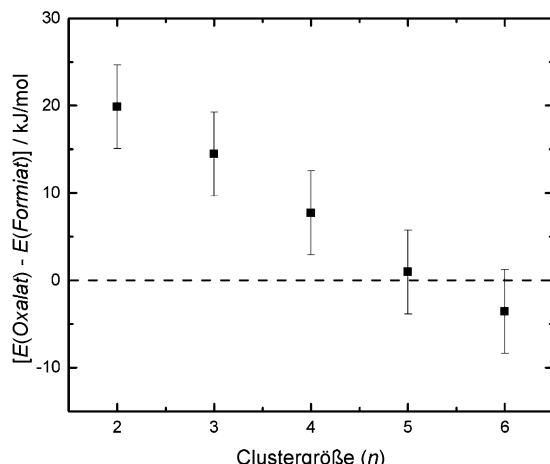


Abbildung 3. Energiedifferenz zwischen Triplet-Oxalat- und Triplet-Formiat-Kernionen-Strukturen als Funktion der Clustergröße (die verwendeten Cluster-Strukturen befinden sich in den Hintergrundinformationen).

Die Stabilisierung des Triplet-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^- -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 $(\text{CO}_2)_n^-$ -Clustern

durch die unterschiedliche Größe der verschiedenen Kernionen bedingt wird, im Unterschied zu den hier vorliegenden unterschiedlichen Partialladungen der verschiedenen Strukturmotive in $[\text{Bi}(\text{CO}_2)_n^-]$ -Clustern.

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

- 1) Wie bereits erwähnt bildet BiCO_2^- einen Bismutoformiat-Komplex, ähnlich den Komplexen von CO_2 mit Au ,^[7a] Ag ^[7b] und Cu .^[9]
- 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_2^- -Metalloformiat-Komplex vorzugsweise an der Carboxylat-Gruppe solvatisiert wird. Die Solvensmoleküle polarisieren die Zusatzladung des Komplexes, ziehen sie verstärkt auf den teilweise reduzierten CO_2^- -Liganden und reduzieren ihn damit mehr und mehr, ähnlich wie bei anionischen Münzmetall- CO_2 -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) $\text{Bi}^{\text{l}}\text{-Oxalat}$ bildet die dominierende Kernionen-Struktur in den größeren Clustern. Dies ist ein bemerkenswerter Unterschied zu anderen Metalloformiat-Systemen.^[7,9] Während zunehmende Solvatisierung der Carboxylat-Gruppe in Metalloformiat-Komplexen der Münzmetalle lediglich die reduktive Aktivierung des CO_2^- -Liganden verstärkt^[7,9] und für Ag Isomere mit CO_2^- -Kernionen in Koexistenz mit Metalloformiat-Isomeren beobachtet wurden,^[7b] 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^{-1} 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^{-1} 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_2 -Cluster $[\text{M}(\text{CO}_2)_n^-$, bei denen das Kernion als Metalloformiat vorliegt,^[7,9] haben sich nanostrukturierte Elektroden dieser Metalle als gute bis exzellente Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von CO_2 mit hoher Selektivität für die CO-Erzeugung bei geringen Überspannungen erwiesen.^[1,5b-d,13] Die für die Umwandlung von CO_2 zu CO not-

wendigen Protonen kamen dabei oft von ionischen Flüssigkeiten, die in solchen Experimenten als Promotoren verwendet wurden.^[1,5c,d] Es wird seit langer Zeit auf Grundlage chemischer Intuition (aber ohne eindeutigen Beweis) vermutet,^[4] dass der aktivierte Komplex in der heterogenen elektrokatalysierten CO₂-Reduktion von einer funktionalen CO₂-Gruppe gebildet wird, die in einem Metalloformiatähnlichen Motiv an ein exponiertes (d.h. niedrig koordiniertes) Metallatom auf der Elektrodenoberfläche gebunden ist. Die strukturelle Ähnlichkeit der Kernionen in den analogen [M(CO₂)_n]⁻-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 CO₂-Reduktion in aprotischen Lösungsmitteln nachgewiesen wurde.^[4] Diese Analogien zwischen Resultaten aus Clusterexperimenten und Beobachtungen in elektrochemischen Experimenten sind ein bedeutender Schritt hin zum Verständnis der molekularen Mechanismen der heterogenen CO₂-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. Kreisle, 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. Schöllkopf, 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