

**Heterogene Katalyse** Hot PaperZitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13788–13792

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202103808

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202103808

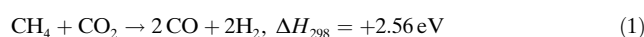
# Gemeinsame katalytische Umsetzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> durch Rhodium-Titanoxid-Anionen RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Yuan Yang, Ya-Ke Li, Yan-Xia Zhao,\* Gong-Ping Wei, Yi Ren, Knut R. Asmis\* und Sheng-Gui He\*

**Abstract:** Die gemeinsame katalytische Umsetzung von Methan mit Kohlendioxid zur Erzeugung von Synthesegas (2H<sub>2</sub> + 2CO) umfasst komplizierte Elementarschritte, und fast alle Elementarreaktionen werden praktisch bei den gleichen Hochtemperaturbedingungen der Thermokatalyse durchgeführt. Hier zeigen wir durch massenspektrometrische Experimente, dass RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> die gemeinsame Umsetzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> zu freiem 2H<sub>2</sub> + CO und einem adsorbierten CO (CO<sub>ads</sub>) bei Raumtemperatur fördert; der einzige Elementarschritt, der die Zufuhr von externer Energie erfordert, ist die Desorption von CO<sub>ads</sub> vom RhTiO<sub>2</sub>CO<sup>-</sup> zur Rückbildung von RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Die aktuelle Studie identifiziert nicht nur eine vielversprechende aktive Spezies für die Methan-Trockenreformierung (CO<sub>2</sub>-Reformierung) zu Synthesegas, sondern unterstreicht auch die Bedeutung der Temperaturkontrolle über Elementarschritte in der angewandten Katalyse, die die Kohlenstoffabscheidung durch Methanpyrolyse erheblich mindern könnte.

Die Herstellung von chemischen Rohstoffen durch die ge-

meinsame katalytische Umsetzung von Methan und Kohlendioxid, zwei in der Natur in großem Maße verfügbaren Substanzen, reduziert die Abhängigkeit der chemischen Industrie von traditionellen fossilen Brennstoffen und trägt zur Abschwächung des Treibhauseffekts bei.<sup>[1]</sup> Die Methan-Trockenreformierung [MTR, auch CO<sub>2</sub>-Reformierung, Reaktion (1)]<sup>[2]</sup> ist ein möglicher Weg zur Herstellung von Synthe-



segas (ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff), das ein wichtiger Ausgangsstoff für Alkohole, Olefine und Fischer-Tropsch-Produkte ist.<sup>[3]</sup> Die inhärente Stabilität der beiden Moleküle CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> sowie die hochgradig endotherme Natur der MTR zur Synthesegaserzeugung erfordern jedoch, dass diese Thermokatalyse bei hohen Temperaturen (T > 1000 K) durchgeführt wird, was unweigerlich zu Koksablagerungen und damit zur Katalysatordeaktivierung führt.<sup>[4]</sup> Die Identifizierung jedes Elementarschrittes des Reaktionsmechanismus bietet die Möglichkeit, den Reaktionsprozess genau zu optimieren und den Energieverbrauch zu reduzieren. Die katalytische MTR zu Synthesegas beinhaltet jedoch die Adsorption von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>, die Aktivierung von vier C-H-Bindungen zur Dehydrierung von Methan, die Spaltung von C=O-Bindungen in CO<sub>2</sub>, die H-H- und C<sub>CH<sub>4</sub></sub>-O<sub>CO<sub>2</sub></sub>-Kupplung und die Desorption von zwei H<sub>2</sub>- und zwei CO-Molekülen, was die Nachverfolgung der Elementarschritte in der Festphase zu einer experimentellen Herausforderung macht.

Untersuchungen der Gasphasenreaktivität isolierter chemischer Spezies, die in ihrer Zusammensetzung den aktiven Stellen von Festphasenkatalysatoren ähneln, bieten auf einzigartige Weise die Möglichkeit zur Erforschung von Reaktionszwischenprodukten und zum Detailverständnis der Elementarschritte auf molekularer Ebene, die in praktisch bedeutsamen, katalytischen Reaktionen auftreten.<sup>[5]</sup> Während bereits eine Vielzahl chemischer Substanzen (z. B. polyatomare Cluster) experimentell entdeckt wurde, um CH<sub>4</sub><sup>[5f-h,6]</sup> oder CO<sub>2</sub><sup>[5e,7]</sup> unter spezifischen Reaktionsbedingungen zu aktivieren, ist die Anzahl der identifizierten Spezies, die die gemeinsame Umsetzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> fördern, bisher sehr begrenzt.<sup>[8]</sup> Zum Beispiel ist das atomare Kation Ta<sup>+</sup> in der Lage, ein CH<sub>4</sub>- und zwei CO<sub>2</sub>-Moleküle gemeinsam bei Raumtemperatur zu H<sub>2</sub> + CO + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O umzusetzen, aber das entstehende TaO<sub>2</sub><sup>+</sup> kann nur schwer wieder zum Ta<sup>+</sup> reduziert werden.<sup>[8a]</sup> Mithilfe des bimetallic Oxid-Anions RhVO<sub>3</sub><sup>-</sup> konnte zwar eine gemeinsame katalytische Umsetzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> erreicht werden. Bei Raumtemperatur findet aber nur eine Coadsorption von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> statt. Eine

[\*] Y. Yang, Dr. Y.-X. Zhao, G.-P. Wei, Y. Ren, Prof. Dr. S.-G. He  
State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences  
Beijing 100190 (V.R. China)  
E-Mail: chemzyx@iccas.ac.cn  
shengguihe@iccas.ac.cn

Dr. Y.-K. Li, Prof. Dr. K. R. Asmis  
Wilhelm-Ostwald Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Universität Leipzig  
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)  
E-Mail: knut.asmis@uni-leipzig.de

Y. Yang, G.-P. Wei, Prof. Dr. S.-G. He  
University of Chinese Academy of Sciences  
Beijing 100049 (V.R. China)

Y. Yang, Dr. Y.-X. Zhao, G.-P. Wei, Prof. Dr. S.-G. He  
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences and CAS-  
Research/Education Centre of Excellence in Molecular Sciences  
Beijing 100190 (V.R. China)

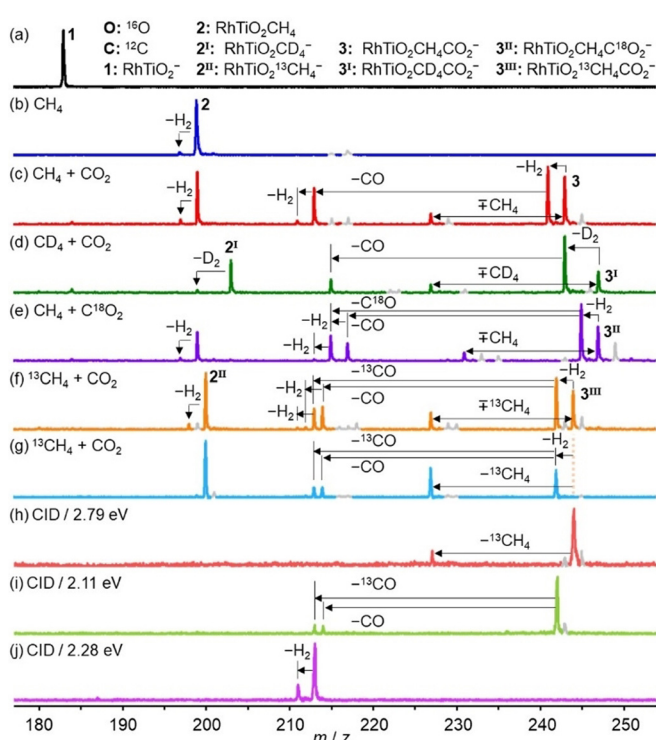
Dr. Y.-K. Li  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202103808> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

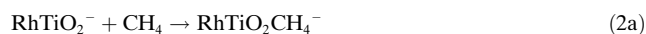
Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer effizienten Bildung von Methylradikalen.<sup>[8c]</sup> Erst kürzlich wurde eine selektive MTR bei Raumtemperatur durch die Verwendung von  $\text{Rh}_2\text{VO}_{1-3}^-$ -Anionen in Kombination mit Photobestrahlung erreicht, um die zweiten  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Moleküle zu erzeugen.<sup>[8d]</sup> Hier zeigen wir nun, dass  $\text{RhTiO}_2^- \text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  bei Raumtemperatur und ohne Photobestrahlung gemeinsam zu  $2\text{H}_2 + \text{CO}$  umgesetzt. Der einzige Elementarschritt, der die Zufuhr von externer Energie benötigt, um den Katalysezyklus abzuschließen, ist die Desorption des zweiten  $\text{CO}$ -Moleküls.

Die Abbildungen 1 und S1 zeigen die Massenspektren für die Reaktionen von massenselektierten  $\text{RhTiO}_2^-$ -Anionen (**1**) mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  in einem linearen Ionenfallenreaktor bei Raumtemperatur unter thermischen Kollisionsbedingungen. Durch Wechselwirkung mit 0,90 Pa  $\text{CH}_4$ , zunächst für 1,6 ms, wurden alle  $\text{RhTiO}_2^-$ -Anionen verbraucht und in das Adsorptionsprodukt  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  [**2**, Abbildung 1 b und

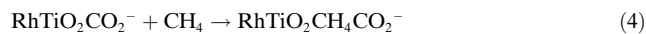
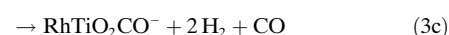
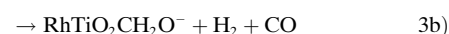


**Abbildung 1.** Massenspektren für die Reaktionen von  $\text{RhTiO}_2^-$  mit He (a) und 0,90 Pa  $\text{CH}_4$  (b),  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  mit 0,05 Pa  $\text{CO}_2$  (c),  $\text{RhTiO}_2\text{CD}_4^-$  mit 0,03 Pa  $\text{CO}_2$  (d),  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  mit 0,03 Pa  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  (e) und  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_4^-$  mit 0,03 Pa  $\text{CO}_2$  (f) im Einzel-Ionenfallen-Experiment, bei dem Methan und Kohlendioxid in die gleiche Ionenfalle eingeleitet werden. g) Massenspektrum für die Reaktion des massenselektierten Produkt-Ions  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_4^-$  mit 0,02 Pa  $\text{CO}_2$  im Doppel-Ionenfallen-Experiment, bei dem Methan und Kohlendioxid in verschiedene Ionenfallen geleitet werden. Die Pfeile deuten die Freisetzung von neutralen Produkten aus den ionischen Spezies bzw. die Adsorption von Methan an die ionischen Spezies an. Die Reaktionszeiten betragen 1,6 ms für (b,g) und 2,5 ms für (c–f). Die Spektren für die kollisionsinduzierte Dissoziation (CID) von  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_4\text{CO}_2^-$  (h),  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  (i) und  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  (j), die aus der Reaktion von  $\text{RhTiO}_2^-$  mit  $^{13}\text{CH}_4/\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  in derselben Ionenfalle erzeugt wurden, sind in den unteren drei Panelen dargestellt, in denen auch die Schwerpunktskollisionsenergien angegeben sind.

Reaktion (2a)] umgewandelt. Nur sehr geringe Mengen der  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$ -Ionen werden dehydriert, was zur Bildung von  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2^-$  (**2**- $\text{H}_2$ ) +  $\text{H}_2$  führt [Reaktion (2b)]. Das Isotopenmarkierungsexperiment mit  $\text{CD}_4$  (Abbildung S2) bestätigt die Bildung des Adsorptionsprodukts, aber die Desorption von  $\text{D}_2$ -Molekülen fand nicht statt. Für die Reaktion von  $\text{RhTiO}_2^-$  mit  $\text{CH}_4$  wurde ein Wert von  $(2,2 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  für die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung ( $k_1$ ) ermittelt (Abbildung S2), was einer Reaktionseffizienz von  $(2,2 \pm 0,4) \%$  entspricht.<sup>[9]</sup> Der kinetische Isotopeneffekt ( $k_{1,\text{CH}_4}/k_{1,\text{CD}_4}$ ) wird auf  $1,3 \pm 0,2$  geschätzt.



Nachdem alle  $\text{RhTiO}_2^-$ -Anionen zu  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  umgesetzt waren, wurden  $\text{CO}_2$ -Moleküle in die Ionenfalle gepulst, und mehrere neue Produktsignale erschienen. Abbildung 1 c zeigt, dass neben dem Coadsorptionskomplex  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4\text{CO}_2^-$  (**3**) ein intensiver, dem  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  (P1) zugeordneter Peak beobachtet wurde, was dem Verlust des ersten  $\text{H}_2$ -Moleküls entspricht [Reaktion (3a)]. Ein  $\text{CO}$ -Molekül kann von P1 desorbieren, um eine nennenswerte Menge an  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ -Ionen zu bilden [P2 = P1 –  $\text{CO}$ , Reaktion (3b)]. Der Nachweis von  $\text{RhTiO}_2\text{CO}^-$  (P3 = P2 –  $\text{H}_2$ ) mit relativ schwacher Intensität deutet darauf hin, dass die Desorption des zweiten  $\text{H}_2$ -Moleküls von P2 [Reaktion (3c)] möglich, aber weniger effizient ist. Zusammengefasst fördert  $\text{RhTiO}_2^-$  bei Raumtemperatur die gemeinsame Umsetzung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  zu zwei freien  $\text{H}_2$ -Molekülen und einem freien  $\text{CO}$ -Molekül ( $2\text{H}_2 + \text{CO}$ , Synthesegas). Zu beachten ist, dass auch ein Produktsignal beobachtet wurde, das  $\text{RhTiO}_2\text{CO}_2^-$  zugeordnet wird und durch den  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Austausch entsteht [Reaktion (3d)]. Isotopenmarkierungsexperimente mit  $\text{CD}_4$  (Abbildung 1 d) bestätigen die Reaktionswege (3a)–(3d).



Um die O- und C-Atom-Quellen für die  $\text{CO}$ -Produktion zu überprüfen, wurden zusätzliche Isotopenmarkierungsexperimente mit  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{CH}_4$  durchgeführt. Die Identifizierung der Produkt-Ionen  $\text{RhTi}^{16}\text{O}_2\text{CH}_2^{18}\text{O}^-$  und  $\text{RhTi}^{16}\text{OCH}_2^{18}\text{O}_2^-$  bei der Reaktion von  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  mit  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  (Abbildung 1 e) zeigt, dass das O-Atom in  $\text{CO}$  entweder von  $\text{CO}_2$  oder von  $\text{RhTiO}_2^-$  stammt. Neben dem Produkt-Ion  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_2^{12}\text{CO}_2^-$  wurden bei der Reaktion von  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_4^-$  mit  $\text{CO}_2$  (Abbildung 1 f) auch zwei zusätzliche Signale von  $\text{RhTiO}_2^{12}\text{CH}_2\text{O}^-$  und  $\text{RhTiO}_2^{13}\text{CH}_2\text{O}^-$  beobachtet, was darauf hinweist, dass sowohl  $\text{CH}_4$  als auch  $\text{CO}_2$  ein Kohlenstoffatom für die  $\text{CO}$ -Bildung bereitstellen können. Außerdem bestätigen die schwachen, zu  $\text{RhTi}^{16}\text{O}_2\text{C}^{18}\text{O}^-$ ,

RhTiO<sub>2</sub><sup>12</sup>CO<sup>-</sup> und RhTiO<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sup>-</sup> gehörigen Signale in Abbildung 1 e, f die Desorption des zweiten H<sub>2</sub>-Moleküls.

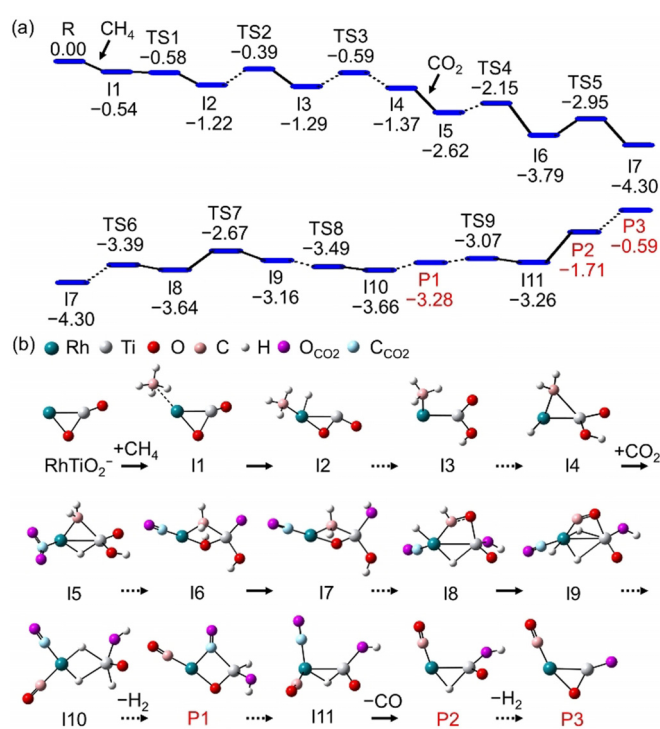
Um den vorgeschlagenen sequentiellen Desorptionsmechanismus zu bestätigen, haben wir die Zugabe der Reaktanten räumlich durch Verwendung zweier Ionenfallenreaktoren (anstatt nur eines Reaktors) getrennt. Das Produkt-Ion RhTiO<sub>2</sub><sup>13</sup>CH<sub>4</sub><sup>-</sup> wurde im ersten Reaktor erzeugt, massenselektiert und dann mit einem CO<sub>2</sub>-Gaspuls im zweiten Ionenfallenreaktor zur Reaktion gebracht (Abbildung 1 g). Diese Experimente bestätigen eindeutig die Reaktionen (3a)–(3d). Das Produkt RhTiO<sub>2</sub><sup>13</sup>CH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> wurde jedoch nicht beobachtet, was bedeutet, dass die in Abbildung 1 c–f beobachteten Coadsorptionskomplexe (3, 3<sup>I</sup>, 3<sup>II</sup> und 3<sup>III</sup>) von der Methanadsorption an RhTiO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>/RhTiO<sub>2</sub>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> herühren [Reaktion (4)]. Es wurden ebenfalls CID-Experimente mit den massenselektierten Intermediatkomplexen RhTiO<sub>2</sub><sup>13</sup>CH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (3<sup>III</sup>, Abbildung 1 f), RhTiO<sub>2</sub><sup>13</sup>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (P1, Abbildung 1 f) und RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (P2, Abbildung 1 c) mit Xe durchgeführt. Der <sup>13</sup>CO- und CO-Verlust von P1 sowie der H<sub>2</sub>-Verlust von P2 entsprechen den Reaktionskanälen (3b) bzw. (3c). Die Desorption eines <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>-Moleküls von 3<sup>III</sup> belegt Reaktion (4).

Diese experimentellen Ergebnisse zeigen, dass CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in Gegenwart von RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> zu 2H<sub>2</sub> + CO unter Bildung des Produkt-Ions RhTiO<sub>2</sub>CO<sup>-</sup> umgesetzt werden. RhTiO<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>-Ionen wurden daher massenselektiert und im CID-Experiment mit Xe untersucht. Bei einer Schwerpunktskollisionsenergie von mehr als 3 eV konnten die Freisetzung des zweiten CO und damit die Rückgewinnung von RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> beobachtet werden [Abbildung S3 und Reaktion (5)]. Somit wurde experimentell ein vollständiger Katalysezyklus mit MTR zu Synthesegas [Reaktion (1)] über RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> erreicht. Es ist anzumerken, dass kein Umsatz beobachtet wurde, wenn die Reaktionsgase in umgekehrter Reihenfolge – zuerst CO<sub>2</sub>, dann CH<sub>4</sub> – in die Ionenfalle eingebracht wurden (Abbildungen S4 und S5).



Die Struktur des RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anions wurde durch Photoelektronenspektroskopie (PES) in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen bestimmt (Abbildung S6).<sup>[10]</sup> Das energetisch stabilste Isomer des RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, das einen dreigliedrigen Ring aus Rh-Ti-O und ein mit dem Ti verbundenes, terminales Sauerstoff(O<sub>i</sub>)-Atom aufweist, liegt im Singulettzustand vor. Aufgrund des Fehlens eines mit unserem PES-Aufbau gekoppelten Reaktors und der relativ geringen Ionenintensitäten der Reaktionsprodukte konnten die Strukturen von RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>4</sub><sup>-</sup>, RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> und RhTiO<sub>2</sub>CO<sup>-</sup> nicht experimentell charakterisiert werden. Die möglichen Strukturen dieser ionischen Spezies wurden computergestützt bestimmt.

Die günstigsten Reaktionspfade von RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> mit CH<sub>4</sub> und RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>4</sub><sup>-</sup> mit CO<sub>2</sub> sind in den Abbildungen 2, S7–S11 dargestellt. Methan bindet an das Rh-Atom des RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> unter Aktivierung der ersten C-H-Bindung durch oxidative Addition (I1→I2) und Bildung des stabilen Intermediates I2. Es folgen die Spaltung der Rh-O-Bindung in I2, H-Atom-Transfer vom Rh-Atom zum O<sub>i</sub>-Atom (I2→I3), Aktivierung



**Abbildung 2.** Mit DFT berechnetes Potentialprofil für die Reaktion von RhTiO<sub>2</sub><sup>-</sup> mit CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> (R). Die nullpunktsschwingungskorrigierten Energien ( $\Delta H_0$ ) sind in eV und relativ zu den getrennten Reaktanten angegeben. Die Strukturen von R, I1–I11 und P1–P3 sind hier dargestellt und die von TS1–TS9 können in den Hintergrundinformationen gefunden werden.

der zweiten C-H-Bindung durch das Rh-Atom und Bildung von I4, das eine Rh-H-Bindung, eine OH-Gruppe und einen dreigliedrigen Rh-CH<sub>2</sub>-Ti-Ring enthält. Die Dehydrierung von I4 zu RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup> ist aufgrund hoher Aktivierungsenergiebarrieren (1,24–1,28 eV für I4→TS13/TS15 in Abbildung S7) unwahrscheinlich, und das heiße I4 wird daher durch Kollisionen mit dem Puffergas (He) stabilisiert. Dies ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, dass das RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>4</sub><sup>-</sup>-Signal das Massenspektrum dominiert (Abbildung 1 b).

Die Reaktion von RhTiO<sub>2</sub>CH<sub>4</sub><sup>-</sup> (I4) mit CO<sub>2</sub> beginnt mit der Adsorption von CO<sub>2</sub> und dessen Aktivierung unter Bildung einer Rh-C-Bindung im Anlagerungskomplex I5. Als nächstes wird eine der C=O-Bindungen gespalten (I5→I22 und I23→I6, Abbildung S8); währenddessen geht das ursprünglich an Rh gebundene H-Atom auf eines der O-Atome über (I22→I23 und I6→I7 in den Abbildungen 2 und S8), was zur Bildung der Struktur mit der niedrigsten Energie führt, dem Intermediat I7 (Abbildung S11), das aus einem viergliedrigen O-Rh-CH<sub>2</sub>-Ti-Ring, zwei (Ti)-OH-Gruppen und einem (Rh)-CO-Rest besteht. Eines der Hydroxy-H-Atome wird dann zurück auf Rh übertragen, und es kommt zur H<sub>2</sub>C-O-Kupplung (I7→I24→I25 in Abbildung S8). Anschließend wird die Rh-O-Bindung gebrochen, gefolgt von sukzessiver Aktivierung der dritten und vierten C-H-Bindung durch das Rh-Atom (I25→I8→I9) und Bildung von I9, das eine Rh-C-O-Ti-Gruppe enthält. Nach einer Reihe von strukturellen Umlagerungen, an denen der CO-Rest und H-Atom-Trans-



fers beteiligt sind (I9→I10), wird I10 gebildet, das neben zwei (Rh)-CO-Gruppen zwei verbrückende und ein terminales H-Atom enthält. Nach einigen weiteren Umwandlungsschritten, bei denen sich einer der CO-Reste in I10 zum Ti-Atom bewegt, wird molekularer Wasserstoff gebildet und freigesetzt, sodass sich  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  (P1,  $\Delta H_0 = -3,28$  eV) bildet.

P1 besitzt noch genügend innere Energie, um sowohl die Desorption des ersten CO-Moleküls (P2,  $\Delta H_0 = -1,71$  eV) als auch die anschließende Ablösung des zweiten  $\text{H}_2$ -Moleküls (P3,  $\Delta H_0 = -0,59$  eV; für den Fall, dass das  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  vor der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  nicht vollständig thermalisiert vorliegt, ist die Bildung von P3 möglich) zu ermöglichen. Zu beachten ist dabei, dass der Reaktionspfad von P1 zu P2 das wichtige Intermediat I11 beinhaltet, das zwei äquivalente, an das Rh-Atom gebundene CO-Reste,  $[\text{C}_{\text{CH}_4}\text{-O}_{\text{cluster}}]$  und  $[\text{C}_{\text{CO}_2}\text{-O}_{\text{CO}_2}]$ , enthält. Es ist möglich, dass entweder  $\text{C}_{\text{CH}_4}\text{O}_{\text{cluster}}$  oder  $(\text{CO})_{\text{CO}_2}$  desorbiert und damit das ionische Produkt  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  (P2) erzeugt wird, was mit den beobachteten Reaktionskanälen im Isotopenmarkierungsexperiment übereinstimmt (Abbildung 1). Der Reaktionsweg der vorrangigen Freisetzung des zweiten  $\text{H}_2$ -Moleküls aus P1 (P1→ $\text{RhTiO}_2\text{C}_2\text{O}_2^- + \text{H}_2$ ,  $\Delta H_0 = -2,32$  eV) wurde ebenfalls in Betracht gezogen. Obwohl dieser thermodynamisch günstiger ist als P1→ $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{O}^- + \text{CO}$ , hindert eine hohe Energiebarriere (1,18 eV für P1→TS49, in Abbildung S12) die  $\text{H}_2$ -Desorption. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $4,3 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>) für das Durchlaufen des TS49 ausgehend von P1 wurde um zwei Größenordnungen niedriger geschätzt als die für die CO-Freisetzung (I11→P2,  $1,4 \times 10^{10}$  s<sup>-1</sup>), sodass bevorzugt die CO-Desorption von P1 auftritt. Der  $\text{RhTiO}_2\text{C}_2\text{O}_2^- + \text{H}_2$ -Kanal wurde nicht beobachtet. Nach Dehydrierung von  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  (P2→P3) bildet sich das  $\text{RhTiO}_2\text{CO}^-$ -Ion mit an Rh gebundenem CO. Die Desorption des zweiten CO zur Rückgewinnung von  $\text{RhTiO}_2^-$  und Vervollständigung des Katalysezyklus der MTR zu Synthesegas ist insgesamt endotherm (2,74 eV, Abbildung S13). Dies erfordert die Zufuhr zusätzlicher externer Energie, wie die CID-Experimente zeigen. Die direkte Gewinnung von HCHO und  $\text{CH}_3\text{OH}$  aus der Reaktion von  $\text{RhTiO}_2\text{CH}_4^-$  mit  $\text{CO}_2$  wurde ebenfalls untersucht. Diese Reaktionswege (Abbildungen S14 und S15) sind kinetisch ungünstiger als die  $\text{H}_2$ -Freisetzung [Reaktion (3a)] und letztlich auch entropisch benachteiligt. Daher schließen wir, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von HCHO oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  vernachlässigbar ist.

Die Methanumwandlung wurde ausgiebig mit Gasphasenstudien untersucht, wobei sich zeigte, dass nur wenige Übergangsmetallhaltige Oxid-Ionen mit einem einzelnen  $\text{CH}_4$ -Molekül reagieren und Synthesegas bei Raumtemperatur erzeugen. Dies sind die monometallischen Spezies  $\text{ReO}_3^{+9}$  und  $\text{RuO}_3^{+10}$  sowie die bimetalischen Systeme  $\text{RhAl}_3\text{O}_4^{+11}$  und  $\text{RhAl}_2\text{O}_4^-$ .<sup>[12]</sup> Allerdings wurde dabei aus einem  $\text{CH}_4$ -Molekül nur ein freies  $\text{H}_2$ -Molekül gewonnen, da die Oxid-Ionen die verbleibenden zwei H-Atome üblicherweise in Form von zwei Hydroxygruppen binden, aus denen sich H-Atome nur schwer wieder freisetzen lassen. Ähnlich verhält es sich bei  $\text{RhTiO}_2^-/\text{CH}_4$ : Der Adsorptionskomplex I4 enthält eine OH-Gruppe (Abbildung 2), die die  $\text{H}_2$ -Freisetzung erschwert (2- $\text{H}_2$  in Abbildung 1 b). Im Gegensatz dazu

ermöglicht die Zugabe von  $\text{CO}_2$  zum Reaktionssystem die Umwandlung der vier H-Atome des  $\text{CH}_4$  in zwei freie  $\text{H}_2$ -Moleküle bei Raumtemperatur, wodurch die Umwandlungseffizienz von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{H}_2$  stark erhöht wird. Die aktuelle Arbeit bestätigt auch, dass durch die Wahl eines geeigneten Oxidträgers (z. B.  $\text{TiO}_2^-$ -Cluster) ein einzelnes Rh-Atom ausreichend aktiv ist, um die gemeinsame Umsetzung von Methan und Kohlendioxid zu Synthesegas zu ermöglichen, ganz im Gegensatz dazu, wenn  $\text{VO}_x$ -Cluster als Träger dienen, bei denen ein  $\text{Rh}_2$ -Dimer für die Synthesegasproduktion unabdingbar ist.<sup>[8d]</sup>

Bei der Festphasenthermokatalyse der MTR zu Synthesegas wird die Methanaktivierung im Allgemeinen als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen, und fast alle Elementarreaktionen werden bei denselben hohen Temperaturen durchgeführt, die leicht zur Pyrolyse von Methan ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) führen, was zur Kohlenstoffabscheidung und Katalysatordeaktivierung führt.<sup>[2c]</sup> Erhebliche Anstrengungen wurden unternommen, um diese Kohlenstoffabscheidung durch die Anpassung der Zusammensetzung und Morphologie der Katalysatoren zu reduzieren.<sup>[4a,c]</sup> Unsere Gasphasenstudie zur thermokatalytischen MTR zu Synthesegas an  $\text{RhTiO}_2^-$  liefert den ersten experimentellen Nachweis, dass sowohl die Umwandlung von  $\text{CH}_4$  zu  $2\text{H}_{2,\text{gas}} + \text{CO}_{\text{gas}}/\text{CO}_{\text{ads}}$  als auch die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}_{\text{ads}}/\text{CO}_{\text{gas}}$  bei Raumtemperatur erreicht werden kann, wobei der einzige Elementarschritt, der hohe Temperaturen erfordert, die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Desorption ist (geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Die Einblicke in die Elementarschritte in dieser Studie sollten den Einsatz temperaturprogrammierter Methoden<sup>[13]</sup> motivieren, die den Reaktionsverlauf der MTR bei Raum- oder Hochtemperatur in der praktischen Katalyse präzise gestalten könnten. Dadurch könnte die bei der Methanpyrolyse entstehende Kohlenstoffabscheidung deutlich abgemildert werden.

Es wurde eine durch  $\text{RhTiO}_2^-$  vermittelte gemeinsame Umsetzung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  zu Synthesegas in der Gasphase erreicht. Die experimentelle Identifikation mehrerer ionischer Reaktionsintermediate bestätigt, dass die Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_{2,\text{gas}} + \text{CO}_{\text{gas}} + \text{CO}_{\text{ads}}$  prinzipiell bei Raumtemperatur ablaufen kann. Dies wird auch durch quantenchemische Berechnungen bestätigt. Nur der letzte Schritt der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Desorption erfordert zur Vervollständigung des Katalysezyklus den Eintrag von externer Energie (z. B. durch hohe Temperaturen). Die hier identifizierten Reaktionsbedingungen für jeden der Elementarschritte der Synthesegaserzeugung unterstreichen, dass die Temperaturkontrolle für die Optimierung des Reaktionsprozesses, besonders für die Reduzierung der Kohlenstoffabscheidung und des Energieverbrauchs, in der angewandten Katalyse von zentraler Bedeutung ist.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von der K. C. Wong Education Foundation, der National Natural Science Foundation of China (Nr. 92061115 und 21973101) und der Youth Innovation Promotion Association CAS (Nr. 2018041). Y.-K.

Li dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktoranden-Forschungsstipendium. K. R. Asmis dankt für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projekts AS 133/4-1. Die Autoren danken Dr. Z.-Y. Li für Konstruktion und Betrieb des Doppel-Ionenfallen-Systems mit zwei Quadrupol-Massenfiltern und zwei Linear-Ionenfallen-Reaktoren. Ferner danken sie Dr. Fabian Müller für die deutsche Übersetzung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Katalyse · Kohlendioxid · Massenspektrometrie · Methan · Quantenchemische Rechnungen

- [1] V. Havran, M. P. Dudukovic, C. S. Lo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 7089–7100.
- [2] a) K. Wittich, M. Kraemer, N. Bottke, S. A. Schunk, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2130–2147; b) L. Shi, G. Yang, K. Tao, Y. Yoneyama, Y. Tan, N. Tsubaki, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1838–1847; c) M. A. A. Aziz, H. D. Setiabudi, L. P. Teh, N. H. R. Annuar, A. A. Jalil, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *101*, 139–158.
- [3] a) H. M. Torres Galvis, K. P. de Jong, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2130–2149; b) A. Galadima, O. Muraza, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2015**, *25*, 303–316; c) H. J. Venvik, J. Yang, *Catal. Today* **2017**, *285*, 135–146.
- [4] a) M.-S. Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 192–208; b) D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7813–7837; c) N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. Abu Tarboush, J. Zeaiter, M. N. Ahmad, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *82*, 2570–2585.
- [5] a) S. Yin, E. R. Bernstein, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *321*, 49–65; b) Z. Luo, A. W. Castleman, S. N. Khanna, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14456–14492; c) T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7624–7633; d) M. R. Fagiani, X. Song, S. Debnath, S. Gewinner, W. Schöllkopf, K. R. Asmis, F. A. Bisschoff, F. Müller, J. Sauer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1272–1277; e) L.-X. Jiang, C. Zhao, X.-N. Li, H. Chen, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4187–4191; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4251–4255; f) P. B. Armentrout, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10–18; g) H.-F. Li, L.-X. Jiang, Y.-X. Zhao, Q.-Y. Liu, T. Zhang, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2662–2666; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2692–2696; h) Y.-X. Zhao, Z.-Y. Li, Y. Yang, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2603–2610; i) Y. Zhao, J.-T. Cui, M. Wang, D. Y. Valdivielso, A. Fielicke, L.-R. Hu, X. Cheng, Q.-Y. Liu, Z.-Y. Li, S.-G. He, J.-B. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12592–12600; j) H. Z. Ma, A. I. McKay, A. Mravak, M. S. Scholz, J. M. White, R. J. Mulder, E. J. Bieske, V. Bonacic-Koutecky, R. A. J. O’Hair, *Nanoscale* **2019**, *11*, 22880–22889; k) Y.-K. Li, S. Debnath, M. Schlangen, W. Schoellkopf, K. R. Asmis, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18868–18872; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 19044–19048; l) M. Yamaguchi, Y. F. Zhang, S. Kudoh, K. Koyama, O. V. Lushchikova, J. M. Bakker, F. Mafune, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 4408–4412.
- [6] a) C. J. Cassidy, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4788–4797; b) U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 53–58; c) G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248–4252; d) D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 850–851; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 862–863; e) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, V. Chernyy, J. M. Bakker, R. N. Barnett, U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13406–13410; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13591–13595; f) G. Liu, Z. Zhu, S. M. Ciborowski, I. R. Ariyaratna, E. Miliordos, K. H. Bowen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7773–7777; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 7855–7859; g) C. Geng, T. Weiske, J. Li, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 599–610; h) N. Levin, J. Lengyel, J. F. Eckhard, M. Tschurl, U. Heiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5862–5869.
- [7] a) P. Cheng, G. K. Koyanagi, D. K. Böhme, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12832–12838; b) E. Hossain, D. W. Rothgeb, C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 024305; c) A. M. Ricks, A. D. Brathwaite, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11490–11498; d) G. B. 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; e) J. M. Weber, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *33*, 489–519; f) X. Zhang, E. Lim, S. K. Kim, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 174305; g) X. Zhang, G. Liu, K.-H. Meiwes-Broer, G. Ganteför, K. Bowen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9644–9647; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9796–9799; h) H. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 112–123; i) G. Liu, P. Poths, X. Zhang, Z. Zhu, M. Marshall, M. Blankenhorn, A. N. Alexandrova, K. H. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7930–7936.
- [8] a) R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2033–2035; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2176–2179; b) S. Zhou, J. Li, M. Firouzbakht, M. Schlangen, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6169–6176; c) Y. Yang, B. Yang, Y.-X. Zhao, L.-X. Jiang, Z.-Y. Li, Y. Ren, H.-G. Xu, W.-J. Zheng, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17287–17292; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17447–17452; d) Y.-X. Zhao, B. Yang, H.-F. Li, Y. Zhang, Y. Yang, Q.-Y. Liu, H.-G. Xu, W.-J. Zheng, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21216–21223; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21402–21409.
- [9] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1840–1847.
- [10] X. Sun, S. Zhou, L. Yu, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3550–3559.
- [11] Y.-K. Li, Z. Yuan, Y.-X. Zhao, C. Zhao, Q.-Y. Liu, H. Chen, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12854–12860.
- [12] Y.-K. Li, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 3950–3955.
- [13] S. C. Fung, C. A. Querini, *J. Catal.* **1992**, *138*, 240–254.

Manuskript erhalten: 17. März 2021  
Akzeptierte Fassung online: 23. April 2021  
Endgültige Fassung online: 17. Mai 2021