

Kontrollierte Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure-Amin-Addukten bei Raumtemperatur und direkte Nutzung in H₂/O₂-Brennstoffzellen**

Björn Loges, Albert Boddien, Henrik Junge und Matthias Beller*

Professor Boy Cornils zum 70. Geburtstag gewidmet

Eine der größten Herausforderungen dieses Jahrhunderts ist die ausreichende und nachhaltige Energieversorgung. Aus diesem Grund sind Fortschritte in der Wasserstofftechnologie, wie die Erzeugung von Wasserstoff aus geeigneten Rohstoffen, seine Speicherung und die Umwandlung in elektrische Energie von besonderem Interesse.

Neben Methan und Methanol sind erneuerbare Ressourcen wie (Bio)Ethanol oder Glycerin vielversprechende Ausgangsstoffe für die Wasserstoffproduktion.^[1] Dennoch ist ihre Nutzung schwierig, da die entsprechenden Reformierungsprozesse Temperaturen über 200°C erfordern. Deshalb ist es notwendig, verbesserte Technologien zur Erzeugung von Wasserstoff mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten unter milden Bedingungen zu entwickeln. Zurzeit ist die Wasserstofferzeugung bei Raumtemperatur nur für Reaktionen von Metallen oder Metallverbindungen, z. B. NaBH₄, mit Wasser bekannt. Diese Verbindungen haben jedoch offensichtliche Nachteile bezüglich Toxizität, Preis und Sicherheitsaspekten.

Unseres Wissens ist kein System bekannt, mit dem Wasserstoff bei Raumtemperatur kontrolliert aus organischen Verbindungen freigesetzt wird.^[2] Wir demonstrieren hier, dass Wasserstoff nach Bedarf aus Ameisensäure-Amin-Addukten bei Raumtemperatur gewonnen werden kann. Die Wasserstoffquelle Ameisensäure ist nicht toxisch sowie einfach zu lagern und zu handhaben.^[3]

Unsere bisherige Forschung über Systeme zur Wasserstofferzeugung bei niedrigen Temperaturen zielte auf den Einsatz von Alkoholen als Rohstoff.^[2e-g] Kürzlich hatten wir die Idee, Kohlendioxid zur Wasserstoffspeicherung zu nutzen. Auf der Grundlage einer katalytischen Herstellung und Zersetzung von Ameisensäure ist somit ein Energieversorgungssystem denkbar. In Abbildung 1 ist ein entsprechender Kreislauf zur CO₂-neutralen Wasserstoffspeicherung dargestellt. Obwohl CO₂ in großen Mengen verfügbar ist, wurde es als Wasserstoffspeicher bis jetzt kaum in Erwägung gezogen.

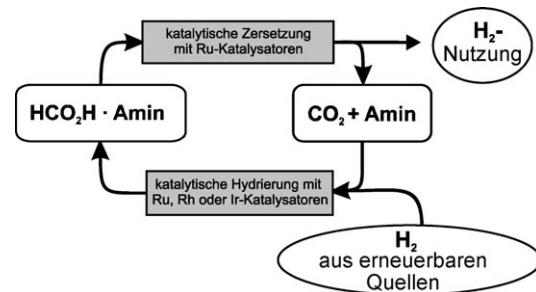


Abbildung 1. CO₂-neutraler Zyklus zur Wasserstoffspeicherung in Ameisensäure-Amin-Addukten.

In Zukunft sollte diese Möglichkeit aber stärker beachtet werden.^[4]

Die Hydrierung von CO₂ ist ein thermodynamisch ungünstiger Prozess, beim Zusatz einer Base ist die Reaktion wegen der Bildung von Ameisensäure-Base-Addukten jedoch enthalpisch begünstigt.^[5]

Im Unterschied zur Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure ist die Hydrierung von CO₂ in Gegenwart einer Base bereits eingehend untersucht, und es wurden hohe Katalysatoraktivitäten und Selektivitäten erzielt. Die Reaktion wurde 1976 zuerst von Inoue et al.^[6] beschrieben. Später folgten wegweisende Arbeiten von Noyori, Jessop, Leitner, Jóo und Himeda.^[5,7] Die Zersetzung von Ameisensäure blieb dagegen nahezu unbeachtet, obwohl sie die Voraussetzung für die katalytische Transferhydrierung mit Ameisensäure als Wasserstoffdonor ist. Unter den wenigen Beispielen sind Arbeiten von Coffey,^[8] Otsuka,^[9] Strauss^[10] und Trogler et al.^[11] die zwischen 1967 und 1982 die Zersetzung der Ameisensäure mit Pt-, Ru-, Ir- oder Rh-Komplexen beschrieben. Bis auf zwei Ausnahmen sind die Katalysatoraktivitäten gering: Eine Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) von 100 h⁻¹ nach 15 min bei Raumtemperatur wurde mit einem Platin-Phosphan-Katalysator erreicht^[9] und eine TOF von 1187 h⁻¹ bei 100–117°C mit einem Iridium-Phosphan-Komplex.^[8] Alternativ wurde auch Pd/C für die Zersetzung von Ameisensäure bei Raumtemperatur^[4b] bzw. von Formiaten bei 70 bis 140°C untersucht.^[4d, e, 12, 13]

Ab Mitte der 1990er Jahre wurde die Zersetzung von Ameisensäure und deren Base-Addukten als ungewollte Rückreaktion bei der katalytischen Hydrierung von CO₂ untersucht. Mit Rhodium-Phosphan-Katalysatoren erreichten Leitner et al.^[4a] sowie Jóo et al.^[14] TOFs um 30 h⁻¹ bei Raumtemperatur bzw. 70°C. Himeda und Mitarbeiter er-

[*] B. Loges, A. Boddien, Dr. H. Junge, Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-5000
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Mecklenburg-Vorpommern, dem BMBF, der DFG (Leibniz-Preis) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) unterstützt. Wir danken Dr. C. Fischer, S. Buchholz und C. Mewes (LIKAT) für analytische und technische Unterstützung sowie der Carbo-Tex GmbH, Paderborn, für CarboTex-Proben.

hielten mit Rhodium-Bipyridyl-Katalysatoren TOFs von 238 h^{-1} bei 40°C .^[15] Puddephatts Arbeitsgruppe nutzte den Zweikernkomplex $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2]$ für die basisfreie Zersetzung von Ameisensäure. Sie bestimmten in NMR-spektroskopischen Untersuchungen nach 20 min TOFs bis 500 h^{-1} .^[16] Zusätzlich wurde die Reaktion mit Rhodium-katalysatoren in Gegenwart von Nitrit^[17] und mit Molybdän-Phosphan-Katalysatoren^[18] untersucht. Auch auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse wurden Fortschritte erzielt.^[19]

Ausgangspunkt unserer Arbeiten sind Untersuchungen zur Zersetzung von Ameisensäure in Gegenwart verschiedenartiger Homogenkatalysatoren bei 40°C . Als Modellsubstrat wurde $5\text{HCO}_2\text{H}/2\text{NEt}_3$ gewählt, das als Wasserstoffquelle in der Transferhydrierung eingesetzt wird.^[20]

Ohne Katalysator wird keine Gasentwicklung beobachtet. Während $\text{RhCl}_3\text{H}_2\text{O}$ eine geringe Aktivität bezüglich der Wasserstoffentwicklung zeigt, ist $\text{RuCl}_3\text{xH}_2\text{O}$ nicht aktiv. (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$ dagegen ist als Katalysatorvorstufe geeignet, da es im Konzentrationsbereich von 320 bis 10000 ppm eine signifikante Aktivität aufweist.

Tabelle 1: Untersuchung verschiedenartiger Katalysatoren zur H_2 -Erzeugung aus dem $5\text{HCO}_2\text{H}/2\text{NEt}_3$ -Addukt.

Nr.	V_{Subst} [mL]	Katalysator ^[a]	n_{Metall} [μmol]	V_{Gas} (2 h) [mL] ^[a]	TON (2 h)	V_{Gas} (6 h) [mL] ^[a]	TON (6 h)
1	5	$\text{RhCl}_3\text{xH}_2\text{O}$	19.1	1.9	2.0	18	19
2	5	$\text{RuCl}_3\text{xH}_2\text{O}$	19.1	0.6 ^[b]	–	0.1 ^[b]	–
3	5	$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	19.1	12	13	36	38
4	5	$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	59.5	41	14	123	42
5	10	$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	119.1	215 ^[c]	3.7 ^[c]	666 ^[c]	11 ^[c]
6	5	$[\{\text{RuCl}_2(\text{tmmeda})\}(p\text{-Cymol})]$	59.5	23	7.7	99	34
7	5	Pd/C	19.1	19	20	21	22
8	5	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Kieselgel}$	19.1	0.4 ^[b]	–	0.9 ^[b]	–
9	5	$\text{nano-Fe}_2\text{O}_3$	59.5	0.6 ^[b]	–	–	–
10	5	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$	59.5	3.6 ^[d]	–	4.1 ^[d]	–

Bedingungen: Substrat (Subst): vorbereitetes Ameisensäure-Amin-Addukt, 40°C , 6 h. [a] Mit Gasbürette gemessen ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1:1$). [b] Kein Wasserstoff nachgewiesen (GC). [c] Reaktion bei 26.5°C . [d] Nur CO, aber kein Wasserstoff nachgewiesen (GC).

(Tabelle 1, Nr. 3–5). Ähnliche Aktivitäten werden mit $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})(\text{tmmeda})\}]$ erreicht, jedoch wird hier eine längere Induktionsperiode benötigt. (Tabelle 1, Nr. 6). Der zum Vergleich untersuchte Katalysator für heterogene Hydrierungen Pd/C (Tabelle 1, Nr. 7) ist zunächst über zwei Stunden ebenfalls aktiv, wird dann jedoch desaktiviert. Andere Metallvorstufen wie z.B. Eisenverbindungen (Tabelle 1, Nr. 8–10) zeigen keine signifikante Aktivität.

Als Nächstes wurde der Einfluss unterschiedlicher Amine auf die Wasserstoffentwicklung näher betrachtet. Alle Versuche wurden mit $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$ (1000 ppm) als Katalysatorvorstufe ausgeführt, das Verhältnis von Ameisensäure zu Stickstoffatom(en) des Amins von 5:2 wurde beibehalten. Im Vergleich zum Standardsystem (Tabelle 2, Nr. 1) wird Ameisensäure in Gegenwart von Ammoniak (Tabelle 2, Nr. 2) weniger schnell zersetzt. Die Untersuchung der homologen Reihe aliphatischer Dimethylamine zeigt eine Steigerung der Aktivität mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette (Tabelle 2, Nr. 3–6). Das größte Wasserstoffvolu-

Tabelle 2: Zersetzung von Ameisensäure-Amin-Addukten mit $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$.

Nr. Amin	V_{Gas} (2 h) [mL] ^[a]	TON (2 h)	V_{Gas} (3 h) [mL] ^[a]	TON (3 h)
1	NEt ₃	41	14	61
2	NH ₃	35	12	50
3	EtNMe ₂	25	8.6	38
4	BuNMe ₂	50	17	76
5	HexNMe ₂	59	20	88
6	OctNMe ₂	53	18	82
7	Bu ₂ NMe	35	12	56
8	PhNMe ₂	14	4.7	20
9	DMAE	59	20	88
10	TMEDA	33	11	50
11	NEt ₃ ^[b]	41	14	62
12	NEt ₃ ^[c]	44	15	67

Bedingungen: 5.0 mL Ameisensäure-Amin-Addukt, 29.75 μmol $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$, 40°C , 3 h, $\text{HCO}_2\text{H}/\text{N} = 5:2$. [a] Mit Gasbürette gemessen ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1:1$). [b] 5.0 mL Wasser zugesetzt. [c] 5.0 mL Ethanol zugesetzt.

men wird mit N,N -Dimethylhexylamin bzw. N,N -Dimethylaminoethanol (DMAE) erhalten (Tabelle 2, Nr. 5 und 9), während die geringste Aktivität für N,N -Dimethylanilin beobachtet wird (Tabelle 2, Nr. 8). Die Empfindlichkeit des Systems wurde durch Zusatz von Wasser und Ethanol untersucht, die jeweils keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität des Systems zur Zersetzung von Ameisensäure hatten (Tabelle 2, Nr. 11 und 12).

In einem „Langzeit“-Experiment war das katalytische System über mehr als 42 Stunden aktiv (Abbildung 2). Während dieser Zeit wurden 2728 mL Gas entwi-

ckelt, das entspricht einer Ausbeute von 93 %. Nach einer kurzen Induktionsperiode ist die Gasentwicklung ca. 24 Stunden linear, danach steigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein möglicher Grund dafür ist das steigende Verhältnis

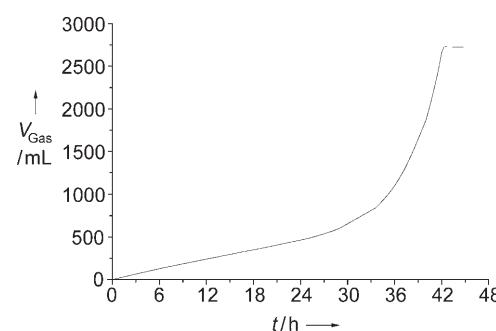


Abbildung 2: Gasentwicklung in einem „Langzeit“-Experiment mit 5.0 mL $5\text{HCO}_2\text{H}/2\text{NEt}_3$ und 29.75 μmol $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\}_2]$ bei 40°C .

von Amin zu Ameisensäure. In Übereinstimmung dazu zeigen entsprechende Experimente mit unterschiedlichen Verhältnissen von NEt_3 zu HCO_2H ebenfalls eine steigende Katalysatoraktivität mit höherem Aminanteil (TON-Werte nach 2 h: 0.9 für $\text{NEt}_3/\text{HCO}_2\text{H} = 1:10$; 38 für $\text{NEt}_3/\text{HCO}_2\text{H} = 3:4$). Interessanterweise konnte das Katalysatorsystem nach vollständigem Umsatz durch erneute Zugabe von Ameisensäure reaktiviert werden.

Nach den erfolgreichen Untersuchungen zur Wasserstoffgewinnung aus Ameisensäure bei niedrigen Temperaturen mit $[[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})_2]]$ als Katalysator testeten wir Ruthenium-Phosphan-Komplexe. Als Ausgangspunkt wählten wir den kommerziell erhältlichen Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Mit dieser Vorstufe werden sehr viel höhere TOFs erreicht, bei 40°C bis zu 417 h^{-1} nach 2 h bzw. 302 h^{-1} nach 3 h, entsprechend einem Umsatz von 90% (Tabelle 3, Nr. 1). Durch eine Senkung der Temperatur auf 26.5°C wird die Aktivität nur geringfügig reduziert (Tabelle 3, Nr. 2 und 3).

Tabelle 3: Zersetzung des $5 \text{ HCO}_2\text{H}/2 \text{ NEt}_3$ -Addukts mit Ru/PPh₃-Katalysatoren.

Nr.	n_{Ru} [μmol]	Solvans	T [$^\circ\text{C}$]	$V_{\text{Gas}}^{[a]}$ [mL]	TON (2 h)	$V_{\text{Gas}}^{[a]}$ [mL]	TON (3 h)	TON (3 h)	Ums. [%]
1 ^[b]	59.5	–	40	2436	834	2641	905	90	
2 ^[b]	5.95	–	40	139	477	143	490	4.9	
3 ^[b]	5.95	–	26.5	106	362	119	408	4.1	
4 ^[b]	5.95	DMF ^[c]	40	258	882	258	882	8.8	
5 ^[b]	5.95	DMF ^[d]	40	260	891 ^[e]	261	893	8.9	
6 ^[f]	5.95	DMF ^[d]	40	202	691	204	700	7.0	

Bedingungen: 5.0 mL $5 \text{ HCO}_2\text{H}/2 \text{ NEt}_3$, 3 h, Katalysator. [a] Mit Gasbürette gemessen ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1:1$). [b] Katalysator: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. [c] 1.0 mL Dimethylformamid (DMF) zum Substrat zugesetzt. [d] Katalysator in 1.0 mL DMF vorbehandelt (2 h, 80°C). [e] $\text{TOF} = 2688 \text{ h}^{-1}$ nach 20 min. [f] Katalysator: $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ PPh}_3$.

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ wird im Substrat jedoch nur langsam gelöst, was sich negativ auf die sonst gute Reproduzierbarkeit auswirkt. Deshalb wurde Dimethylformamid als Lösungsmittel zur Vorbehandlung der Katalysatorvorstufe eingesetzt. Neben der Verbesserung der Reproduzierbarkeit erhöht sich so auch die Aktivität (TOF nach 2 h: bis zu 445 h^{-1} ; Tabelle 3, Nr. 4 und 5). Bemerkenswert ist dabei, dass dieser Katalysator nach 20 min mit einer TOF von 2688 h^{-1} die bisher größte beobachtete Aktivität für die Zersetzung von Ameisensäure erzielt. Im Vergleich ist ein *in situ* aus $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ und 3 Äquivalenten Triphenylphosphan in DMF gebildeter Katalysator um 22% weniger aktiv (Tabelle 3, Nr. 6).

In allen Versuchen wurden in der Gasphase neben dem Schutzgas Argon und Spuren des Substrats nur Wasserstoff und Kohlendioxid nachgewiesen. Die Ameisensäure wird also selektiv zu Wasserstoff und CO_2 zersetzt. Dies ist für die Verwendung in Brennstoffzellen entscheidend.

Um die Möglichkeit, Wasserstoff unter milden Bedingungen aus einer organischen Verbindung zu erzeugen und direkt zur Energiegewinnung einzusetzen, praktisch zu untersuchen, wurde ein System zur Wasserstofferzeugung mit

einer H_2/O_2 -PEM-Brennstoffzelle verbunden. Um Spuren des flüchtigen Amins zu entfernen, ist das Durchleiten des Gases durch Aktivkohle (CarboTex) ausreichend. In einem unter den Bedingungen von Nr. 5 in Tabelle 1 ausgeführten Experiment wurde mit der erzeugten Gasmischung eine maximale elektrische Leistung von 47 mW bei einer Spannung von 374 mV über 29 Stunden gewonnen. Ähnliche Energiedichten werden für 1:1-Mischungen aus käuflichem Wasserstoff und Kohlendioxid beobachtet.

Zusammenfassend konnten wir erstmalig Wasserstoff aus Ameisensäure-Amin-Addukten mit hoher Aktivität bei Raumtemperatur erzeugen, indem wir den kommerziell erhältlichen Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ einsetzen. Im Unterschied zu den bekannten Systemen zur Wasserstofferzeugung aus organischen Verbindungen durch Reformierung arbeitet das vorgestellte System bei niedrigen Temperaturen. Der erzeugte Wasserstoff kann direkt in Brennstoffzellen zur Energiegewinnung eingesetzt werden. Unser System verbindet dabei die Vorteile flüssiger Energieträger mit denen etablierter H_2/O_2 -Brennstoffzellen.^[21] Dies könnte für eine Anwendung in tragbaren elektrischen Geräten interessant sein.

Experimentelles

Alle Katalyseexperimente wurden unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Die Substrate wurden vor Gebrauch mit Standardmethoden getrocknet. Das Ameisensäure-Amin-Verhältnis wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf einem Bruker-Avance-300-Spektrometer ermittelt. Die Katalysatorvorstufen wurden von folgenden Firmen bezogen: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (ABCR, Pd/C (10 Gew.-%; Fluka), $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, $[[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})_2]]$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$, nano- Fe_2O_3 (alle Aldrich), $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})(\text{tmada})]$ und Fe_2O_3 Kieselgel (5 Gew.-%) wurden selbst hergestellt.

Das freigesetzte Gas wurde mit Gasbüretten quantifiziert und mit GC auf seine Zusammensetzung untersucht (Agilent 6890N, Permanentgase: Carboxen 1000, WLD, externe Kalibrierung; Amine: HP Plot Q, 30 m, FID). Zusätzlich wurde ein Wasserstoffsensor (Hach Ultra Analytics GmbH) zur Online-Bestimmung des Wasserstoffgehalts verwendet.

Die Brennstoffzellenexperimente wurden mit einer Brennstoffzelle der Firma AMT Analysenmesstechnik GmbH^[22] ausgeführt [Pt-Ru/C-Anode (20/10 Gew.-%; Katalysatorbeladung 1.5 mg cm^{-2} ; Elektrodenfläche 6.25 cm^2) und Pt/C als Kathode (20 Gew.-%; Katalysatorbeladung 1.5 mg cm^{-2} ; Elektrodenfläche 6.25 cm^2)]. Der Gasfluss auf der Anodenseite wurde durch die Gasentwicklung in der Reaktion bestimmt, als Oxidationsmittel wurde Druckluft mit einem Fluss von $36.66 \text{ mL min}^{-1}$ verwendet.

Der für das Brennstoffzellenexperiment hergestellte Brennstoff wurde zur Reinigung durch eine mit CarboTex-Aktivkohle gefüllte Säule geleitet (Innendurchmesser 10 mm, Länge 170 mm; CarboTex: BET $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ MP/1 1200; Durchmesser 0.4 mm; CarboTex Produktions- und Veredelungsbetriebe GmbH, Paderborn).

Zersetzung von Ameisensäure-Amin-Addukten (Beispiel): $5 \text{ HCO}_2\text{H}/2 \text{ NEt}_3$ (5.0 mL; 0.0595 mol HCO_2H) wurde in einem doppelwandigen thermostatisierten Reaktionsgefäß auf 26.5 bzw. 40°C erwärmt. Um alle übrigen Gase zu entfernen, wurde das Gefäß vor der Reaktion intensiv mit Argon gespült. Die Reaktion wurde durch Zugabe des Katalysators $[[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})_2]]$ (18.23 mg; 29.75 μmol) gestartet.

Die Standardabweichung für die Volumenbestimmung betrug zwischen 1 % und 20 %.

Eingegangen am 28. Dezember 2007,
veränderte Fassung am 15. Februar 2008

Stichwörter: Ameisensäure · Brennstoffzellen · Katalyse · Ruthenium · Wasserstoff

[1] Übersichten: a) M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3238–3247; b) A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy Fuels* **2005**, 19, 2098–2106; c) R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 171–186.

[2] Beispiele: a) A. Dobson, S. D. Robinson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 137–142; b) D. Morton, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1154–1156; c) T. Fujii, Y. Saito, *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 185–190; d) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 4026–4033; e) H. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1031–1034; f) H. Junge, B. Loges, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 522–524; g) B. Loges, H. Junge, B. Spilker, C. Fischer, M. Beller, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 741–753.

[3] Verdünnte Ameisensäure ist von der US Food and Drug Administration als Nahrungsmittelzusatz zugelassen. (US Code of Federal Regulations: 21 CFR 186.1316, 21 CFR 172.515).

[4] a) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 257–266; b) R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 33, 381–383; c) J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Jóo, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 59–67; d) B. Zaidmann, H. Wiener, Y. Sasson, *Int. J. Hydrogen Energy* **1986**, 11, 341–347; e) H. Wiener, B. Zaidman, Y. Sasson, *Sol. Energy* **1989**, 43, 291–296.

[5] P. G. Jessop in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Vol. 1 (Hrsg.: J. G. De Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 489–511.

[6] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863–864.

[7] a) Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3927–3941; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231–233; c) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2207–2221; d) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365–2387.

[8] R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923–924.

[9] T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3941–3942.

[10] S. H. Strauss, K. H. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, C59–C62.

[11] R. S. Paonessa, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3529–3530.

[12] H. Wiener, Y. Sasson, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 277–284.

[13] O.-T. Onsager, M. S. A. Brownrigg, R. Lødeng, *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, 21, 883–885.

[14] I. Józai, F. Jóo, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 224, 87–91.

[15] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Ara-kawa, K. Kasuga, *Organometallics* **2004**, 23, 1480–1483.

[16] a) Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3212; b) Y. Gao, J. Kuncheria, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 2365–2366.

[17] R. B. King, N. K. Bhattacharyya, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 237, 65–69.

[18] J. H. Shin, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 642, 9–15.

[19] Beispiele: a) T. Kubo, N. Minami, T. Aruga, N. Takagi, M. Nishijima, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7007–7011; b) H. Yamamoto, N. Watanabe, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4734–4744; c) M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 221–229; d) Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, J. Song, T. Jiang, B. Han, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1143–1145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1127–1129.

[20] Übersichten: a) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226–236; b) S. Gladiali, E. Alberico in *Transition Metals in Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. **2004**, S. 145–166; c) M. Kitamura, R. Noyori in *Ruthenium in Organic Synthesis* (Hrsg.: S.-I. Murahashi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 3–52.

[21] Alternativ können flüssige Brennstoffe wie Methanol, Ethanol oder Ameisensäure in Direktbrennstoffzellen auch ohne vorherige Wasserstofferzeugung in elektrische Energie umgewandelt werden. Obwohl Methanol-Direktbrennstoffzellen (DMFC) bereits vereinzelt als Energieversorgung für tragbare elektronische Geräte verfügbar sind, ist die Effizienz durch die langsame Oxidation von Methanol und den Leistungsverlust durch Methanol-„Crossover“ und die daraus folgende Vergiftung des Katalysators auf der Kathodenseite beeinträchtigt. Die Ameisensäure-Direktbrennstoffzelle (DFAFC) befindet sich noch in der Entwicklung, lediglich Prototypen wurden vorgestellt. Um vergleichbare Leistungsdichten wie mit H_2/O_2 -Brennstoffzellen zu erreichen, müssen die Katalysatoren für die Anoden- und Kathodenreaktion noch effizienter und stabiler werden.

[22] www.amt-gmbh.com.