

# Kohlenstoffdioxid-neutrale Wasserstoffspeicherung basierend auf Bicarbonaten und Formiaten\*\*

Albert Boddien, Felix Gärtner, Christopher Federsel, Peter Sponholz, Dörthe Mellmann, Ralf Jackstell, Henrik Junge und Matthias Beller\*

Für eine nachhaltige Energietechnologie wird Wasserstoff als ein aussichtsreicher chemischer Energieträger diskutiert.<sup>[1]</sup> Diese „Wasserstoffwirtschaft“ beruht auf einer nachhaltigen Herstellung von Wasserstoff ohne Freisetzung stöchiometrischer Mengen an Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ).<sup>[2]</sup> Zusätzlich werden realisierbare Lösungen für die Wasserstoffspeicherung, -verteilung und -nutzung benötigt. Besonders die sichere und einfache Speicherung von Wasserstoff ist ein bis heute unzureichend gelöstes Problem. Trotz des Fortschritts in den Bereichen der physikalischen Wasserstoffspeicherung,<sup>[3]</sup> Metallhydridtechnologie<sup>[4]</sup> und Adsorption<sup>[5]</sup> konnte keine allgemein anwendbare Lösung zur Wasserstoffspeicherung entwickelt werden, die alle Vorgaben der Industrie erfüllt (Normaldruck und Raumtemperatur, hohe Energiedichte).

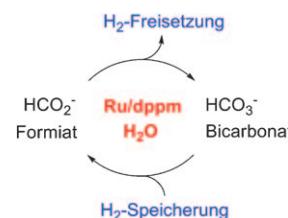
Kürzlich gewannen für die Wasserstofferzeugung, neben Methanol<sup>[6]</sup> und Methan,<sup>[7]</sup> zunehmend Ameisensäure (FA) und Formiate an Interesse.<sup>[8]</sup> Dabei handelt es sich um ungiftige und stabile chemische Verbindungen mit Wasserstoffgehalten von 4.4 Gew.-% (FA) und 2.35 Gew.-% (für  $\text{NaHCO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). Formate sind nicht korrodierend und nicht reizend, was eine noch einfachere Handhabung ermöglicht.

Parallel zu den Arbeiten von Laurenczy und Mitarbeitern<sup>[9]</sup> konnten wir 2008 zeigen, dass die Wasserstoff-Freisetzung aus Ameisensäure-Amin-Addukten in Gegenwart von Rutheniumkatalysatoren reibungslos unter milden Bedingungen abläuft.<sup>[10]</sup> Nachfolgend gelang Fukuzumi,<sup>[11]</sup> Wills,<sup>[12]</sup> Iglesia<sup>[13]</sup> und andere Gruppen<sup>[14]</sup> mit verschiedenen Homogen- und Heterogenkatalysatoren die Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure. Die meisten Katalysatoren basieren auf Edelmetallen, doch konnte kürzlich gezeigt werden, dass selbst Eisenkomplexe für diese Reaktion genutzt werden können.<sup>[15]</sup>

Nach mehreren Dekaden der Forschung ist die Rückreaktion der Wasserstofferzeugung – die katalytische Reduktion von Kohlendioxid und Carbonaten – immer noch ein herausforderndes Gebiet, und viele Übersichtsartikel haben die Forschungsergebnisse der jeweiligen Zeit beleuchtet.<sup>[16,17]</sup> Jüngst berichteten wir über ein Ruthenium-Phosphan-Kata-

lysatorsystem<sup>[18]</sup> und einen Eisenkatalysator,<sup>[19]</sup> mit deren Hilfe die Hydrierung von Bicarbonaten ohne Verwendung von zusätzlichem  $\text{CO}_2$  gelingt. Für eine „reale“ Anwendung von Formiaten als Wasserstoffspeichermaterial ist die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff eine Grundvoraussetzung. Diesbezüglich zeigten Himeda et al. mit einem Katalysator bei unterschiedlichen pH-Werten, dass unter basischen Bedingungen  $\text{CO}_2$  hydriert und unter sauren Formiat dehydriert werden kann.<sup>[20]</sup>

Idealerweise sollte der Wasserstoffträger  $\text{CO}_2$  wiederverwendet werden können, wodurch ein geschlossener Kohlenstoffzyklus realisiert werden kann. Daher ist das Zurückhalten des Kohlendioxids während der Dehydrierung von grundsätzlicher Bedeutung, bis dato konnte dies aber nicht erreicht werden. Hier beschreiben wir erstmals einen reversiblen Wasserstoffspeicherzyklus auf der Grundlage des Redoxsystems Bicarbonat/Formiat (Schema 1).



**Schema 1.** Wasserstoffaufnahme und -freisetzung in einem Bicarbonat-Formiat-System.

Unser Konzept hat die folgenden Vorteile: Verglichen mit  $\text{CO}_2$  ist festes Bicarbonat einfach zu handhaben und sehr gut in wässrigen Medien löslich ( $96 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die resultierende wässrige Bicarbonatlösung kann katalytisch unter sehr viel milderden Bedingungen in eine Formiatlösung überführt werden als vergleichsweise Reaktionen zu Methanol oder Methan. Die nicht-toxische wässrige Lösung kann einfach gelagert und transportiert werden. Schlussendlich findet, sobald benötigt, die Wasserstoffentwicklung in Gegenwart eines geeigneten Katalysators statt. Diese Wasserstoffentladung kann schon bei Raumtemperatur oder darunter durchgeführt werden. Von entscheidender Bedeutung für einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf ist die Möglichkeit, nach vollständigem Umsatz des Formiats, die resultierende Bicarbonatlösung mit Wasserstoff wieder „aufzuladen“. Unserem Kenntnisstand zufolge wurde bis dato noch kein Katalysatorsystem beschrieben, das beide Reaktionen unter basischen Bedingungen durchführt, und in dem das gebildete  $\text{CO}_2$  während der Dehydrierung zurückgehalten werden kann.

[\*] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, Dr. R. Jackstell, Dr. H. Junge, Prof. M. Beller  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-1281-5000  
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de>

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das BMBF (Spitzenforschung und Innovation in den neuen Ländern). F.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für ein Kekulé-Stipendium. Prof. G. Laurenczy (EPFL) danken wir für die ergiebigen Diskussionen.

Zu Beginn dieser Arbeit untersuchten wir die Aktivität eines Katalysatorsystems bestehend aus  $\left[\left\{RuCl_2(Benzol)\right\}_2\right]$  und 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) hinsichtlich der Hydrierung zu verschiedenen Formiaten (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Katalytische Hydrierung von Bicarbonaten und Carbonaten sowie  $CO_2$  und Base durch  $\left[\left\{RuCl_2(Benzol)\right\}_2\right]$  und dppm.<sup>[a]</sup>

Nr.	Reagens	Produkt	$p_{H_2/CO}$ [bar] <sup>[b]</sup>	Ausb. [%] <sup>[c]</sup>	TON
1	$NaHCO_3$	$NaHCO_2$	50/0	35	807
2	$KHCO_3$	$KHCO_2$	50/0	23	531
3	$NH_4HCO_3$	$NH_4HCO_2$	50/0	20	461
4 <sup>[d]</sup>	$NaHCO_3$	$NaHCO_2$	<b>80/0</b>	<b>96</b>	<b>1108</b>
5 <sup>[e]</sup>	$NaHCO_3$	$NaHCO_2$	80/0	16	320
6	$NaHCO_3$	$NaHCO_2$	50/30	75	1731
7	$Na_2CO_3$	$NaHCO_2$	50/30	45	1038
8	$KHCO_3$	$KHCO_2$	50/30	69	1592
9	$LiOH$	$LiHCO_2$	50/30	76	1754
10	$NaOH$	$NaHCO_2$	50/30	38	877
11	$KOH$	$KHCO_2$	50/30	68	1569
12	$Ca(OH)_2$	$Ca(HCO_2)_2$	50/30	48	1108
13	$Mg(OH)_2$	$Mg(HCO_2)_2$	50/30	39	900

[a] Reaktionsbedingungen: 5.2  $\mu\text{mol}$   $\left[\left\{RuCl_2(Benzol)\right\}_2\right]$ , 20.8  $\mu\text{mol}$  dppm ( $Ru/P=1:4$ ), 24 mmol Reagens, 25 mL  $H_2O$ , 5 mL THF, 2 h Reaktionszeit, 70°C. [b] Druck bei Raumtemperatur. [c] Ausbeute gemäß einer  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse mit THF als internem Standard. [d] 10.4  $\mu\text{mol}$  Katalysator und 4 Äquiv. dppm, 20 h Reaktionszeit. [e] 5.0  $\mu\text{mol}$   $\left[\left\{RuCl_2(Benzol)\right\}_2\right]$ , 30.0  $\mu\text{mol}$  dppm ( $Ru/P=1:6$ ), 20 mmol  $NaHCO_3$ , 5 mL  $H_2O$ , 25 mL THF, 25°C, 24 h Reaktionszeit.

Dafür führten wir Hydrierungen von Bicarbonaten, Carbonaten und  $CO_2$  – die  $H_2$ -Aufnahme – unter verschiedenen Bedingungen durch. Grundsätzlich können Formiate durch Hydrierung von a) Carbonaten und Bicarbonaten (oft in Gegenwart von zusätzlichem  $CO_2$ ) oder b)  $CO_2$  in Gegenwart von anorganischen Basen gebildet werden. Offensichtlich ist der am besten geeignete Prozess die Methode (a), weil als Gas nur Wasserstoff benötigt wird, obgleich im Allgemeinen höhere Ausbeuten erzielt werden können, wenn  $CO_2$  und  $H_2$  zugefügt werden.

Verschiedene Formiatsalze konnten in guten Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit, bei geringer Temperatur (70°C) und in Gegenwart von nur 125 ppm des Ru-Katalysators erhalten werden. Die Hydrierung von Natrium- oder Kaliumbicarbonat mit reinem Wasserstoff ergab Ausbeuten von 35% (TON: 807) bzw. 23% (TON: 531; Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Auch Ammoniumbicarbonat wurde mit einer Ausbeute von 20% und mäßiger Aktivität umgesetzt (TON: 461; Tabelle 1, Nr. 3). Wenn allerdings 80 bar  $H_2$  verwendet wurden, war ein nahezu vollständiger Umsatz von Natriumbicarbonat in exzellenter Ausbeute (96%) bei einer Umsatzzahl von 1108 möglich. (Tabelle 1, Nr. 4). Auch bei Raumtemperatur (25°C) konnte eine beachtliche Aktivität erreicht werden (Tabelle 1, Nr. 5). Diese Ergebnisse heben  $NaHCO_3$  als geeignetsten Kandidat für die Wasserstoffspeicherung hervor, weil allein die Zufuhr von Wasserstoff ausreicht, um das entsprechende Formiat in hoher Ausbeute zurückzuerhalten. Dennoch wurden in Gegenwart von zusätzlichem  $CO_2$  nach 2 Stunden höhere Umsätze und Aktivitäten beobachtet als bei der Reaktion mit nur 50 bar  $H_2$ .

(Ausbeute: 75%, TON: 1731; Tabelle 1, Nr. 1 und 6). Interessanterweise sanken sowohl der Umsatz als auch die Aktivität deutlich, wenn Natriumcarbonat anstelle von Natriumbicarbonat genutzt wurde (Tabelle 1, Nr. 6 und 7). Auch bei Verwendung von  $CO_2$  mit anorganischen Basen wie Lithium-, Calcium- und Magnesiumhydroxid konnten jeweils gute Ausbeuten und Aktivitäten erreicht werden. Die höchsten Umsätze und Aktivitäten wurden hierbei mit LiOH und KOH erzielt (Tabelle 1, Nr. 9 und 11). Daher ist die Stärke der Base kein beherrschendes Kriterium. Darüber hinaus konnte auch in Gegenwart von  $Ca(OH)_2$  und  $Mg(OH)_2$  ein signifikanter Umsatz beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 12 und 13).

Folgend untersuchten wir die selektive Dehydrierung – die  $H_2$ -Freisetzung – von verschiedenen Formiaten. Hierfür benutzten wir das gleiche In-situ-Katalysatorsystem, bestehend aus dem Ru-Präkatalysator (5  $\mu\text{mol}$ ) und dppm, bei 60°C. Die freigesetzten Gase wurden quantitativ und qualitativ mithilfe automatischer Gasbüretten und GC in einem zuvor beschriebenen Versuchsaufbau analysiert.<sup>[14a]</sup> Neben Wasserstoff, Argon und zu einem geringen Teil  $CO_2$  konnten keine anderen Gase detektiert werden ( $CO < 1 \text{ ppm}$ ). Da die Bildung von Wasserstoff die Zufuhr von Protonen erfordert, arbeiteten wir mit einem 11-fachen Überschuss an Wasser. Im Wasser führt die Freisetzung von Wasserstoff zu einer Änderung des pH-Werts und zu einer stärker basischen Lösung. Dadurch kann das freiwerdende  $CO_2$  als Bicarbonat abgefangen werden, das während der Reaktion ausfällt. Ausgewählte Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 2 aufgelistet.

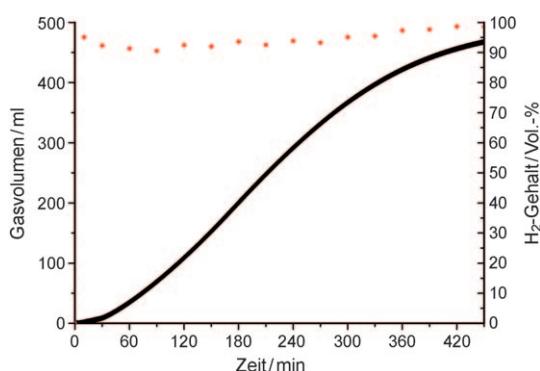
**Tabelle 2:** Wasserstoffentwicklung aus Formiaten mit einem Ru/dppm-In-situ-Katalysator.<sup>[a]</sup>

Nr.	Formiat	$V_{H_2}$ (3 h) [ml]	TON (3 h)	Anfangs-TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]	Vol.-% $CO_2$
1	$LiHCO_2$	490	2000 <sup>[c]</sup>	2923	33.7
2	$NaHCO_2$	<b>490</b>	<b>2000<sup>[c]</sup></b>	<b>2592</b>	<b>8.3</b>
3 <sup>[b]</sup>	$NaHCO_2$	218	889	377	0.8
4 <sup>[d]</sup>	$NaHCO_2$	14	56	19	0.06
5	$KHCO_2$	299	1222	234	0.9
6	$NH_4HCO_2$	23	93	126	27.9
7	$Mg(HCO_2)_2$	337	1377	420	34.5
8	$Ca(HCO_2)_2$	486	1985	770	34.2

[a] Reaktionsbedingungen: 5.0  $\mu\text{mol}$   $\left[\left\{RuCl_2(Benzol)\right\}_2\right]$ , 30  $\mu\text{mol}$  dppm ( $Ru/P=1:6$ ), 20 mmol Formiat, 20 mL DMF, 5 mL  $H_2O$ , 60°C; Gasvolumina bestimmt mit automatischen Gasbüretten und analysiert mit GC; TON =  $n(H_2)/n(Ru)$ , für die Berechnung der Anfangs-TOF wurde der Umsatz unter 20% gehalten. [b] Reaktionstemperatur 40°C, 14 h Reaktionszeit. [c] Vollständiger Umsatz. [d] THF als Lösungsmittel, 25°C.

In allen Fällen konnte eine hoch selektive ( $CO$ -Gehalt < 1 ppm) Dehydrierung beobachtet werden. Die höchste Aktivität mit einer Anfangs-TOF von  $2923 \text{ h}^{-1}$  wurde mit Lithiumformiat als Startmaterial erhalten (Tabelle 2, Nr. 1). Jedoch war der  $CO_2$ -Gehalt der Gasmischung in diesem Fall relativ hoch. Bemerkenswerterweise wurden bei Verwendung von  $NaHCO_2$  und  $KHCO_2$  vergleichbare Aktivitäten bei geringerem  $CO_2$ -Gehalt beobachtet (Tabelle 2, Nr. 2 und 5). Interessanterweise sank die Reaktionsgeschwindigkeit dras-

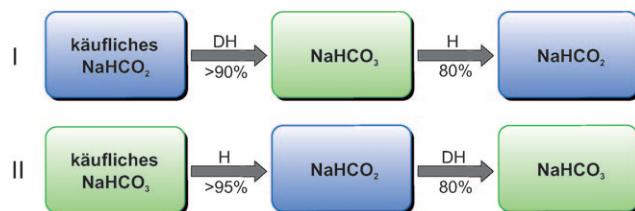
tisch bei Verringerung der Temperatur von 60°C (TOF: 2592 h<sup>-1</sup>) auf 25°C (TOF: 19 h<sup>-1</sup>). Allerdings konnte bei niedrigen Temperaturen sämtliches CO<sub>2</sub> abgefangen werden (Tabelle 2, Nr. 2–4). Ammoniumformiat wurde mit vergleichsweise geringer Aktivität und hohem CO<sub>2</sub>-Gehalt umgesetzt (Tabelle 2, Nr. 6). Im Fall von Mg(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Ca(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurde Wasserstoff mit guten Aktivitäten freigesetzt (420 h<sup>-1</sup> bzw. 770 h<sup>-1</sup>; Tabelle 2, Nr. 7 und 8), obgleich CO<sub>2</sub> während der Reaktion nicht effizient zurückgehalten werden konnte. Jedoch konnte bei Verwendung von NaHCO<sub>2</sub> ein Umsatz von 100% bei 40°C, bei gleichzeitigem geringen Verlust an CO<sub>2</sub> (<1%), erreicht werden. Eine charakteristische Gasentwicklungskurve und der H<sub>2</sub>-Gehalt der Gasmischnung sind in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1.** Wasserstoffentwicklungskurve und H<sub>2</sub>-Gehalt (rote Rauten) bei 40°C aus NaHCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Mischung mit 10 µmol [{RuCl<sub>2</sub>(Benzol)}<sub>2</sub>]/6 Äquiv. dppm in 20 mL DMF und 5 mL H<sub>2</sub>O.

Ein Ergebnis unserer Untersuchungen ist, dass NaHCO<sub>2</sub> ein geeignetes Wasserstoffspeichermaterial darstellt, weil nur H<sub>2</sub> zur Herstellung nötig ist. Natriumbicarbonat wie auch Natriumformiat sind nicht toxische, nicht korrosive und einfach zu handhabende Feststoffe. Hohe Ausbeuten können für beide Reaktionen unter milden Bedingungen erreicht werden, einschließlich einer exzellenten Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu Bicarbonaten bei der Wasserstoff-Freisetzung. (Tabelle 1, Nr. 4 und Tabelle 2, Nr. 3). Überdies konnte im Unterschied zu vorangegangenen Arbeiten mit Ameisensäure oder Ameisensäure-Amin-Addukten zum ersten Mal ein vollständig geschlossener Kohlenstoffzyklus nachgewiesen werden. Die Rückführung des CO<sub>2</sub> ist dabei ein entscheidender Faktor für die Realisierung eines geschlossenen Zyklus.

Schließlich wurden in zwei Versuchsreihen die prinzipielle Anwendbarkeit des Katalysators und seine Wiederverwendbarkeit für beide konsekutiv ablaufende Reaktionen (Hydrierung/Dehydrierung) demonstriert (Schema 2). In Versuchsreihe I wurde kommerziell erhältliches Natriumformiat in Gegenwart des Ru/dppm-Katalysators bei Raumtemperatur dehydriert (>90% Umsatz). Nach dem Entfernen aller Lösungsmittel wurde das erhaltene Pulver für die Hydrierung eingesetzt, wobei nach 20 Stunden unter Druck (80 bar H<sub>2</sub>) Natriumformiat in über 80% Ausbeute wiedererlangt wurde, ohne dass zusätzlicher Katalysator zugefügt werden musste.



**Schema 2.** Reversible Wasserstoffspeicherung mit einem Bicarbonat-Formiat-System: Katalytische Hydrierung von Bicarbonat und Wasserstoff-Freisetzung aus Formiat mit demselben Ru/dppm-In-situ-Katalysator. Reaktionsbedingungen: Dehydrierung (DH): 40 mL DMF, 10 mL H<sub>2</sub>O, 30°C, 24–48 h. Hydrierung (H): 20 mL H<sub>2</sub>O, 10 mL THF, 80 bar H<sub>2</sub>, 24 h. Zyklus I: 71 µmol [{RuCl<sub>2</sub>(Benzol)}<sub>2</sub>], 0.43 mmol dppm, 39.6 mmol NaHCO<sub>2</sub>. Zyklus II: 10.4 µmol [{RuCl<sub>2</sub>(Benzol)}<sub>2</sub>], 41.6 µmol dppm, 23.8 mmol NaHCO<sub>3</sub>.

In Versuchsreihe II starteten wir mit kommerziell erhältlichem Bicarbonat. Nach der Hydrierung zu Natriumformiat mit einer Ausbeute von 95% konnte das erhaltende Formiat mit 80% Ausbeute zu Wasserstoff und Bicarbonat dehydriert werden. Auch hier war kein zusätzlicher Katalysator für den zweiten Schritt nötig.

Zusammenfassend haben wir ein Ruthenium-Katalysesystem für die selektive Hydrierung von Bicarbonaten und die selektive Dehydrierung von Formaten präsentiert. Die Hydrierung von NaHCO<sub>3</sub> zu Natriumformiat gelingt mit 96% Ausbeute bei 70°C in einer Wasser-THF-Mischung ohne zusätzliches CO<sub>2</sub>. Die Dehydrierung von Natriumformiat läuft schon bei 40°C mit hohem Umsatz (>90%) ab. Es wurde damit zum ersten Mal gezeigt, dass beide Reaktionen gekoppelt werden können, was zu einem geschlossenen kohlenstoffbasierten Wasserstoffspeicherzyklus führt. Anders als bei unseren früheren Studien zur Dehydrierung von Ameisensäure-Amin-Addukten wurde damit auch ein aminfreier Prozess realisiert.

## Experimentelles

Alle Reagenzien wurden von kommerziellen Anbietern (Aldrich) erworben und ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Lösungsmittel wurde vor dem Einsatz entgast und destilliert. Die Methoden zur Quantifizierung der Gase sowie die Berechnungen von Umsatz und Ausbeute wurden in anderen Arbeiten beschrieben.<sup>[14a]</sup>

Wasserstoffentwicklung aus Formaten: Ein thermostatisiertes Doppelmantelgefäß wurde sechs Mal mit Argon gespült, um alle anderen Gase zu entfernen. Das jeweilige Formiat (20 mmol) wurde als Pulver zusammen mit entgastem Wasser (5 mL) und DMF (20 mL) in das Reaktionsgefäß überführt. Nach Zusetzen von dppm (30 µmol) wurde die Lösung auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts (15 min) wurde ein Teflontopf mit [{RuCl<sub>2</sub>(Benzol)}<sub>2</sub>] (5 µmol) zugefügt und die Gasentwicklung setzte ein. Die entstehenden Gase wurden mit einer automatischen Bürette gesammelt. Nach jeder Reaktion wurde eine GC-Probe entnommen und analysiert. Am Ende wurde wässrige HCl-Lösung langsam zu der Reaktionslösung getropft, um die Menge des gebildeten Bicarbonats zu bestimmen (indirekt über die Menge des entwickelten Kohlendioxids). Die CO<sub>2</sub>-Bildung wurde über eine zweite GC-Probe bestätigt. Die Abweichung der gemessenen Gasvolumina zwischen zwei Reaktionen betrug normalerweise 1–15%.

Hydrierung von Bicarbonaten und Carbonaten sowie CO<sub>2</sub> mit anorganischer Base:  $[[\text{RuCl}_2(\text{Benzol})_2]]$  (2.6 mg, 5.2  $\mu\text{mol}$ ) und dppm (8.0 mg, 21  $\mu\text{mol}$ ) wurde unter Argon in einer Mischung aus destilliertem Wasser (25 mL), 24 mmol Bicarbonat, Carbonat oder Base und THF (5 mL, zur Erhöhung der Löslichkeit des Katalysators) gelöst. Die resultierende Mischung wurde in einen rührbaren (400 rpm) Autoklaven (100 mL) überführt und mithilfe von Argon desoxyginiert. H<sub>2</sub> (in manchen Fällen auch CO<sub>2</sub>) wurde bei Raumtemperatur in den Autoklaven gefüllt. Anschließend wurde der Autoklav auf 70°C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde der Autoklav mit Eiswasser gekühlt und der Druck langsam abgelassen. Alle Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der Formiatgehalt in dem resultierenden weiß-gelben Feststoff wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel und THF als internem Standard bei einer Relaxationszeit ( $D_1$ ) von 20 Sekunden analysiert. Die Abweichung der Ausbeuten für zwei Reaktionen lag normalerweise zwischen 1 und 10%.

Prinzipielle Anwendbarkeit der Wasserstoffspeicherung: Die Bildung von Natriumformiat oder die selektive Wasserstofferzeugung aus Formiaten wurde analog zu den oben beschriebenen Methoden durchgeführt. Nach der Reaktion wurden alle Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde unter Inertgasatmosphäre gelagert. Kein zusätzlicher Katalysator wurde für den jeweils folgenden Schritt (Dehydrierung, Hydrierung) benötigt.

Eingegangen am 21. März 2011  
Online veröffentlicht am 20. Mai 2011

**Stichwörter:** Bicarbonat · Formiat · Homogene Katalyse · Ruthenium · Wasserstoffspeicherung

- [1] a) J. O. M. Bockris, *Science* **1972**, *176*, 1323; b) J. A. Turner, *Science* **2004**, *305*, 972–974; c) *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; d) S. Z. Baykara, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 545–553.
- [2] Aktuelle Beispiele für die Wasserstoffentwicklung aus erneuerbaren Ressourcen und anderen Quellen: a) C. W. Hamilton, T. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293; b) S. S. Mal, F. H. Stephens, R. T. Baker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2922–2924; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [3] R. von Helmolt, U. Eberle, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 833.
- [4] a) L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353–358; b) L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314; c) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966–4981.
- [5] K. M. Thomas, *Catal. Today* **2007**, *120*, 389–398.
- [6] *The Methanol Economy* (Hrsg.: G. A. Olah, A. Goepert, G. K. S. Prakash), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [7] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042–7045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912.
- [8] Aktuelle Übersichtsartikel zur Wasserstoffentwicklung aus Ameisensäure: a) B. Loges, A. Boddien, F. Gärtnner, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 902–914; b) T. C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81–88; c) H.-L. Jiang, K. Singh, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, Q. Xu, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 541–549; d) P. Makowski, A. Thomas, P. Kuhn, F. Goettman, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 480–490; e) S. Enthaler, J. von Langermann, T. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1207–1217; f) M. Czaun, A. Goepert, R. May, R. Haiges, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *ChemSusChem* **2011**, DOI: 10.1002/cssc.201000466; g) S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 801–804; h) F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805–808.
- [9] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4030–4032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968.
- [10] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4026–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965.
- [11] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827–834.
- [12] a) D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2009**, *28*, 4133; b) A. Majewski, D. J. Morris, K. Kendall, M. Wills, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 431–434.
- [13] M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4894–4897; *Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4800–4803.
- [14] Weitere ausgewählte Beispiele zur Wasserstoffentwicklung aus Ameisensäure: a) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758; b) C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3752–3760; c) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gärtnner, J. R. Noyes, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2517–2520; d) X. Li, X. Ma, F. Shi, Y. Deng, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 71–74.
- [15] a) A. Boddien, B. Loges, F. Gärtnner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934; b) A. Boddien, F. Gärtnner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9177–9181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8993–8996.
- [16] Exzellente Übersichtsartikel: a) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272; c) Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3927–3941; d) „Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide“: P. G. Jessop in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 489–511; e) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- [17] Ausgewählte Beispiele zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung: a) M. Erlandsson, V. R. Landaeta, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, A. D. Phillips, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 620–627; b) G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai, *Catal. Today* **2006**, *115*, 53–60; c) K.-W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, E. Fujita, *Organometallics* **2007**, *26*, 508–513; d) S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2006**, 4657–4663; e) I. Józsa, F. Joó, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *224*, 87–91; f) J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 59–67; g) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Organometallics* **2004**, *23*, 1480–1483; h) G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasdi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083; i) H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1036; j) G. Laurenczy, S. Jedner, E. Alessio, P. J. Dyson, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 558; k) A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurenczy, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3886–3889; l) H. Himeda, *Green Chem.* **2009**, *11*, 2018–2022.
- [18] C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy, M. Beller, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1048–1050.
- [19] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerhahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9971–9974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777–9780.
- [20] Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 487–493.