

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.^[1] Diese „Wasserstoffwirtschaft“ beruht auf einer nachhaltigen Herstellung von Wasserstoff ohne Freisetzung stöchiometrischer Mengen an Kohlendioxid (CO₂).^[2] 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,^[3] Metallhydridtechnologie^[4] und Adsorption^[5] konnte keine allgemein anwendbare Lösung zur Wasserstoffspeicherung entwickelt werden, die alle Vorgaben der Industrie erfüllt (Normaldruck und Raumtemperatur, hohe Energiedichte).

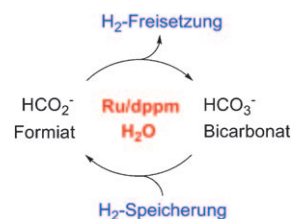
Kürzlich gewannen für die Wasserstofferzeugung, neben Methanol^[6] und Methan,^[7] zunehmend Ameisensäure (FA) und Formiate an Interesse.^[8] Dabei handelt es sich um ungiftige und stabile chemische Verbindungen mit Wasserstoffgehalten von 4.4 Gew.-% (FA) und 2.35 Gew.-% (für NaHCO₂/H₂O). Formiate sind nicht korrodierend und nicht reizend, was eine noch einfachere Handhabung ermöglicht.

Parallel zu den Arbeiten von Laurency und Mitarbeitern^[9] konnten wir 2008 zeigen, dass die Wasserstoff-Freisetzung aus Ameisensäure-Amin-Addukten in Gegenwart von Rutheniumkatalysatoren reibungslos unter milden Bedingungen abläuft.^[10] Nachfolgend gelang Fukuzumi,^[11] Wills,^[12] Iglesia^[13] und andere Gruppen^[14] 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.^[15]

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.^[16,17] Jüngst berichteten wir über ein Ruthenium-Phosphan-Kata-

lysatorensystem^[18] und einen Eisenkatalysator,^[19] mit deren Hilfe die Hydrierung von Bicarbonaten ohne Verwendung von zusätzlichem CO₂ 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 CO₂ hydriert und unter sauren Formiat dehydriert werden kann.^[20]

Idealerweise sollte der Wasserstoffträger CO₂ 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 CO₂ ist festes Bicarbonat einfach zu handhaben und sehr gut in wässrigen Medien löslich (96 g L⁻¹ NaHCO₃ bei 20 °C in H₂O). Die resultierende wässrige Bicarbonatlösung kann katalytisch unter sehr viel milderen 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 CO₂ 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. Laurency (EPFL) danken wir für die ergebnisreichen Diskussionen.

Zu Beginn dieser Arbeit untersuchten wir die Aktivität eines Katalysatorsystems bestehend aus $[\{\text{RuCl}_2(\text{Benzol})\}_2]$ 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 $[\{\text{RuCl}_2(\text{Benzol})\}_2]$ und dppm.^[a]

Nr.	Reagens	Produkt	$p_{\text{H}_2/\text{CO}}$ [bar] ^[b]	Ausb. [%] ^[c]	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 ^[d]	NaHCO_3	NaHCO_2	80/0	96	1108
5 ^[e]	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	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$	50/30	48	1108
13	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2$	50/30	39	900

[a] Reaktionsbedingungen: 5.2 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{Benzol})\}_2]$, 20.8 μmol 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 ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse mit THF als internem Standard. [d] 10.4 μmol Katalysator und 4 Äquiv. dppm, 20 h Reaktionszeit. [e] 5.0 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{Benzol})\}_2]$, 30.0 μmol 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 μmol) und dppm, bei 60°C. Die freigesetzten Gase wurden quantitativ und qualitativ mithilfe automatischer Gasbüretten und GC in einem zuvor beschriebenen Versuchsaufbau analysiert.^[14a] Neben Wasserstoff, Argon und zu einem geringen Teil CO_2 konnten keine andere Gase detektiert werden ($\text{CO} < 1$ 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.^[a]

Nr.	Formiat	V_{H_2} (3 h) [ml]	TON (3 h)	Anfangs-TOF [h ⁻¹]	Vol.-% CO_2
1	LiHCO_2	490	2000 ^[c]	2923	33.7
2	NaHCO_2	490	2000^[c]	2592	8.3
3 ^[b]	NaHCO_2	218	889	377	0.8
4 ^[d]	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	$\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2$	337	1377	420	34.5
8	$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$	486	1985	770	34.2

[a] Reaktionsbedingungen: 5.0 μmol $[\{\text{RuCl}_2(\text{Benzol})\}_2]$, 30 μmol 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; $\text{TON} = n(\text{H}_2)/n(\text{Ru})$, 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 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⁻¹) auf 25 °C (TOF: 19 h⁻¹). Allerdings konnte bei niedrigen Temperaturen sämtliches CO₂ abgefangen werden (Tabelle 2, Nr. 2–4). Ammoniumformiat wurde mit vergleichsweise geringer Aktivität und hohem CO₂-Gehalt umgesetzt (Tabelle 2, Nr. 6). Im Fall von Mg(HCO₂)₂ und Ca(HCO₂)₂ wurde Wasserstoff mit guten Aktivitäten freigesetzt (420 h⁻¹ bzw. 770 h⁻¹; Tabelle 2, Nr. 7 und 8), obgleich CO₂ während der Reaktion nicht effizient zurückgehalten werden konnte. Jedoch konnte bei Verwendung von NaHCO₂ ein Umsatz von 100 % bei 40 °C, bei gleichzeitigem geringen Verlust an CO₂ (< 1 %), erreicht werden. Eine charakteristische Gasentwicklungskurve und der H₂-Gehalt der Gasmischung sind in Abbildung 1 dargestellt.

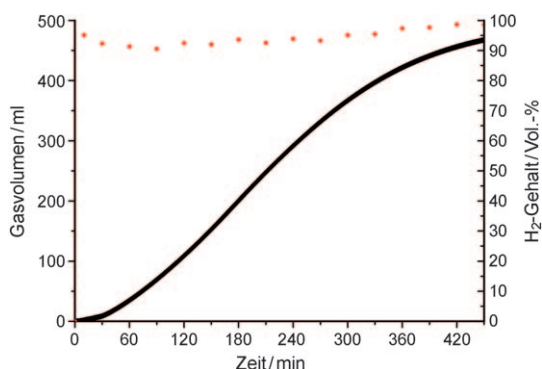
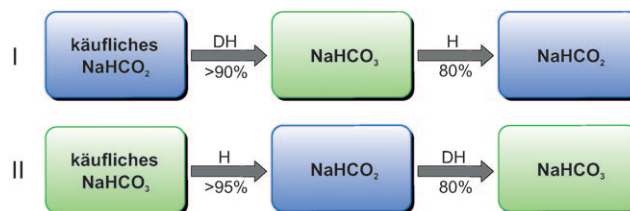


Abbildung 1. Wasserstoffentwicklungskurve und H₂-Gehalt (rote Rauten) bei 40 °C aus NaHCO₂/H₂O-Mischung mit 10 μmol [{RuCl₂(Benzol)}₂]/6 Äquiv. dppm in 20 mL DMF und 5 mL H₂O.

Ein Ergebnis unserer Untersuchungen ist, dass NaHCO₂ ein geeignetes Wasserstoffspeichermaterial darstellt, weil nur H₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 H₂) 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 H₂O, 30 °C, 24–48 h. Hydrierung (H): 20 mL H₂O, 10 mL THF, 80 bar H₂, 24 h. Zyklus I: 71 μmol [{RuCl₂(Benzol)}₂], 0.43 mmol dppm, 39.6 mmol NaHCO₂. Zyklus II: 10.4 μmol [{RuCl₂(Benzol)}₂], 41.6 μmol dppm, 23.8 mmol NaHCO₃.

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-Katalysatorsystem für die selektive Hydrierung von Bicarbonaten und die selektive Dehydrierung von Formiaten präsentiert. Die Hydrierung von NaHCO₃ zu Natriumformiat gelingt mit 96 % Ausbeute bei 70 °C in einer Wasser-THF-Mischung ohne zusätzliches CO₂. 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 Wasserstoffspeicherkreislauf führt. Anders als bei unseren früheren Studien zur Dehydrierung von Ameisensäure-Amin-Addukten wurde damit auch ein aminfreier Prozess realisiert.

Experimentelles

Alle Reagentien 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.^[14a]

Wasserstoffentwicklung aus Formiaten: 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 [{RuCl₂(Benzol)}₂] (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 CO₂-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 CO₂ mit anorganischer Base: [RuCl₂(Benzol)]₂ (2.6 mg, 5.2 µmol) und dpmp (8.0 mg, 21 µmol) 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 desoxygeniert. H₂ (in manchen Fällen auch CO₂) 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 ¹H-NMR-Spektroskopie mit D₂O 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 Wasserstoffherzeugung 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. Goepfert, 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. Gärtner, 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. Goepfert, 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. Gärtner, 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. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8924–8934; b) A. Boddien, F. Gärtner, 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 CO₂-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. Józai, 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) Y. 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.