

Eine auf Ru-Katalyse basierende wiederaufladbare Wasserstoffbatterie

Shih-Fan Hsu, Susanne Rommel, Philipp Eversfield, Keven Muller, Elias Klemm,
Werner R. Thiel und Bernd Plietker*

Abstract: Außer der wirtschaftlichen Energiegewinnung sind auch die effiziente Speicherung und Freisetzung von Energie wesentliche Anforderungen beim Aufbau einer nachhaltigen Energieversorgung. Wir berichten hier über die Entwicklung einer wiederaufladbaren Wasserstoffbatterie, die auf dem Prinzip einer Ru-katalysierten Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure (Aufladevorgang) und einer Ru-katalysierten Zersetzung der Ameisensäure zu CO_2 und H_2 (Entladevorgang) beruht. Beide Prozesse laufen mit dem gleichen Katalysator unter identischen Bedingungen bei hoher Temperatur unter Druck (Aufladevorgang) bzw. bei hoher Temperatur unter druckfreien Bedingungen (Entladevorgang) ab. Bis zu fünf Lade-Entlade-Zyklen können ohne Verlust an Speicherkapazität durchlaufen werden; das entstehende CO_2/H_2 -Gemisch ist CO -frei und kann direkt in der Brennstoffzelle verwendet werden.

Der Aufbau einer nachhaltigen Energieversorgung ist sicherlich eine der wichtigsten Aufgaben, die in diesem Jahrhundert bewältigt werden müssen.^[1,2] Die Diskussionen auf dem Gebiet der Energiepolitik haben sich in den vergangenen Jahren deutlich von der Energiegewinnung mithilfe regenerativer Energien hin zur Energiespeicherung und -freisetzung verschoben. Die Gründe hierfür sind vielfältig, jedoch ist die fehlende Konstanz der Energieversorgung wegen der unregelmäßigen, witterungsabhängigen Energieproduktion durch Photovoltaik oder Wind-/Gezeitenkraftwerke sicherlich der gewichtigste. Die Entwicklung effizienter Energiespeichermedien, die eine Energiefreisetzung mit möglichst hohem Wirkungsgrad ermöglichen, wird heute als entscheidend für den Erfolg der regenerativen Energieerzeugung angesehen.

In diesem Zusammenhang wird Wasserstoff als Energieträger eine besondere Bedeutung beigemessen.^[3] Wasserstoff kann in Brennstoffzellen unter Bildung von Wasser zur Generierung von elektrischer Energie genutzt werden. Dieses Gebiet hat in den vergangenen Jahren einen hohen Entwicklungsstand erreicht,^[4] wird aber immer noch durch die fehlende Möglichkeit zur effizienten Speicherung von Was-

serstoff limitiert. Bedingt durch die chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs sind einige Probleme (Wasserstoffdiffusion durch Metalle, Speicherdichte usw.) nur mit erhöhtem technischem Aufwand zu lösen.^[5,6] Dementsprechend kommt der Entwicklung praktikabler Wasserstoffspeicher eine große Bedeutung zu. Zwei Forschungsrichtungen haben sich in den vergangenen Jahren etabliert: So wurden wichtige Fortschritte auf dem Gebiet der adsorptiven Wasserstoffspeicherung erzielt.^[5–7] Diese Arbeiten wurden komplementiert durch Versuche, Wasserstoff in chemischen Bindungen zu speichern.^[8] Vor allem die Speicherung durch katalytische Reduktion von Kohlendioxid zu Ameisensäure, Methanol oder Methan eröffnet vollständig neue Perspektiven in der Wasserstoffspeicherung.^[9–20] Des Weiteren wurden wichtige Arbeiten zur Wasserstofffreisetzung aus chemischen Bindungen durch Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten,^[21] Metallhydriden^[22] oder Alkoholen^[23] veröffentlicht.

Von Interesse sind außer Pilotanlagen zur getrennten Wasserstoffspeicherung und -freisetzung auch Systeme, mit denen die reversible Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff mit einem identischen Katalysatorsystem (also eine Wasserstoffbatterie) möglich ist. Diese Systeme sind vor allem im Bereich der autarken Energieversorgung (Insellösungen, Automobilindustrie) interessant. Um jedoch dem Ziel einer Wasserstoff-getriebenen Batterie näher zu kommen, muss das beladene Speichermedium auch die Umkehrreaktion, d. h. die Wasserstofffreisetzung unter vollständiger Regenerierung des Speichermediums, ermöglichen. Hier bieten *N*-Ethylhexahydrocarbazol^[8] oder auch Ameisensäure deutliche Vorteile, da das Speichermedium (*N*-Ethylcarbazol bzw. Kohlendioxid) unverändert aus der Dehydrierung hervorgeht und somit sowohl die Speicherung als auch die Freisetzung von Wasserstoff^[8,24–28] möglich sind. Wegen der besseren Verfügbarkeit scheint hier CO_2 ein großes Potenzial als umweltverträgliches Speichermedium zu haben.

Auf dem Gebiet der CO_2 -Reduktion/Ameisensäurezerersetzung wurden seit den grundlegenden Arbeiten von Laurenczy et al., in denen eine Reduktion einer wässrigen Hydrogencarbonatlösung in die entsprechende Formiatlösung beschrieben wurde, weitere Arbeiten von den Gruppen um Beller und Fujita veröffentlicht, wo die Temperatur oder der pH-Wert als Schalter zum An- bzw. Abschalten der H_2 -Entwicklung genutzt wurden.^[29–32] Während jedoch diese Systeme vor allem auf der Reduktion einer wässrigen Hydrogencarbonatlösung basieren, konnten Beller et al. kürzlich zeigen, dass unter Verwendung von Aminen als Base eine voll reversible Wasserstoffspeicherung und -freisetzung möglich ist.^[33] Vorteil dieses Systems gegenüber der Reduktion wässriger Hydrogencarbonatlösungen ist die erhöhte Speicherkapazität, Nachteil ist das Auftreten eines CO_2/H_2 -Gemi-

[*] M. Sc. S.-F. Hsu, Dipl.-Chem. S. Rommel, Prof. Dr. B. Plietker
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: bernd.plietker@oc.uni-stuttgart.de

M. Sc. P. Eversfield, Prof. Dr. E. Klemm
Institut für Technische Chemie
Universität Stuttgart (Deutschland)

Dr. K. Muller, Prof. Dr. W. R. Thiel
Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern (Deutschland)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310972> zu finden.

ches, das jedoch problemlos in Brennstoffzellen verwendet werden kann.^[34] Allerdings konnte die Batterie im geladenen Zustand nur unterhalb der Raumtemperatur gelagert werden.

Wir berichten hier über den Prototypen eines Systems, das die reversible Speicherung und Freisetzung von H₂ auf Basis der Amin-Base/CO₂-Technologie ermöglicht. Bei erhöhter Temperatur sind eine schnelle Speicherung ebenso wie Freisetzung möglich. Über mehrere Zyklen hinweg kann eine konstante Menge an Wasserstoff so ohne Wechsel des Speichergefäßes (eines Autoklaven) gespeichert und auch wieder freigesetzt werden (Abbildung 1). Des Weiteren kann das System im beladenen Zustand über mehrere Tage ohne Wasserstoffverlust aufbewahrt werden.

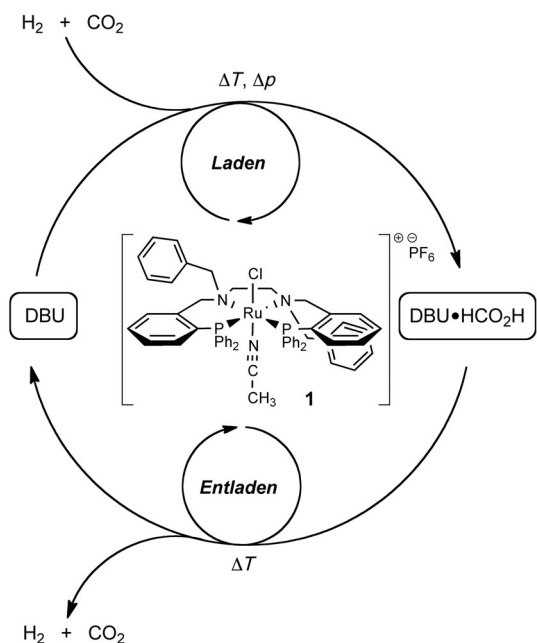


Abbildung 1. Prototyp einer Ru-getriebenen H₂-Batterie.

Kürzlich berichtete unsere Gruppe über die Herstellung und Anwendung des gut zugänglichen (PNNP)(Acetonitril)Ru^{II}-Komplexes **1** zur selektiven C-H-Oxidation.^[35] Mit Blick auf die Katalysatorstruktur lag die Vermutung nahe, dass der Komplex **1** auch in Hydrierungen aktiv sein könnte. Auf Grundlage der wegweisenden Arbeiten der Gruppe von Jessop auf dem Gebiet der CO₂-Reduktion in Gegenwart von Amin-Basen^[36] wurden erste Testversuche unter Verwendung von **1** durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass in Gegenwart von nur 0.015 Mol-% **1** die Reduktion des zugesetzten CO₂ zum entsprechenden DBU-Ameisensäure-Addukt (DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) innerhalb von nur 4 h bei 100 °C möglich war (Tabelle 1, Nr. 8).

Bei höherer Katalysatorladung erhält man unter diesen Bedingungen sogar das Bis-Ameisensäure-Imidazol-Produkt und damit eine deutlich höhere Speicherdichte (Tabelle 1, Nr. 1–4). Obwohl die Reduktion auch ohne zusätzliche Lösungsmittel in sehr guten Ausbeuten verläuft, zeigte sich, dass der Zusatz kleiner Mengen an Toluol die schnelle Kristallisation des Formiatsalzes verhindert und die damit verbun-

Tabelle 1: Reduktion von CO₂.^[a]

Nr.	1 [Mol-%]	C ₆ F ₅ OH [Mol-%]	Toluol [M]	t [h]	Ausb. [%]	TON ^[b]
1	0.075	–	6	1	119	1587
2	0.075	–	–	4	135	1800
3	0.075	1.25	6	4	137	1827
4	0.075	–	6	4	141	1880
5	0.015	0.25	6	4	62	4133
6	0.015	–	6	4	60	4000
7	0.015	0.25	–	4	83	5533
8	0.015	–	–	4	84	5600

[a] Durchführung: 65.7 mmol DBU, 100 °C, 70 bar H₂, 20 g Trockeneis (frisch hergestellt). [b] Umsatzzahl, berechnet als Mol DBU-Ameisensäuresalz pro Mol Katalysator.

denen möglichen Probleme (schlechte Durchmischung, Katalysatordeaktivierung durch Bildung von Inklusionsverbindungen, schlechte Reaktivierung der Batterie nach längerer Lagerung) löst (Tabelle 1, Nr. 1, 3–6). Weitere Optimierungen des Systems zeigten, dass der Zusatz von Pentafluorphenol die Reaktivität des Systems nicht verbessert (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Diese Beobachtung, die im deutlichen Gegensatz zu den literaturbekannten Systemen steht,^[33,36] lässt auf einen anderen Aktivierungs-Reduktions-Mechanismus schließen.

Mit dem Wissen um die sehr gute Aktivität des Komplexes **1** in der CO₂-Reduktion wendeten wir uns der Frage nach seiner Aktivität in der Ameisensäurezerersetzung zu (Abbildung 2). Auch hier zeigte sich, dass unter druckfreien Bedingungen das oben gebildete DBU-Formiat-Addukt bei 100 °C in Gegenwart von 0.075 Mol-% **1** innerhalb von nur 70 min vollständig zersetzt werden kann (Abbildung 2C). Eine Absenkung der Temperatur verlangsamte die Zersetzung deutlich. Des Weiteren untersuchten wir den Einfluss von Pentafluorphenol und Toluol auf die Zersetzungsgeschwindigkeit (Abbildung 2B). Dabei zeigte sich, dass die Zugabe von Toluol die Reaktion deutlich beschleunigt, die von Pentafluorphenol dagegen keinen Einfluss hat (Abbildung 2B). CO-Verunreinigungen waren im gebildeten Gas in dem uns zur Verfügung stehenden Messbereich bis 10 ppm nicht nachweisbar.^[37] Die Reaktion verlief auch bei niedrigerer Katalysatorkonzentration, wurde dabei jedoch deutlich langsamer.

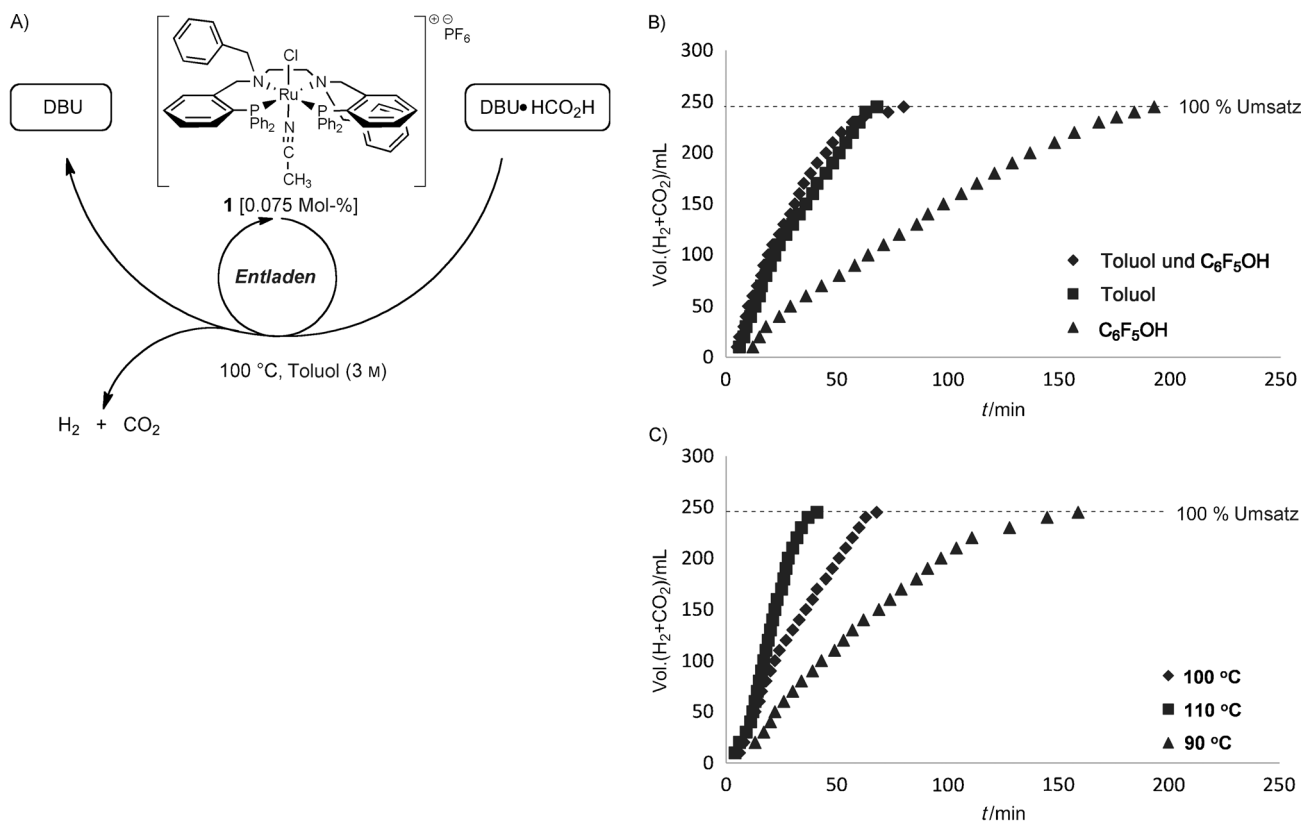


Abbildung 2. A) Aktivität von **1** in der Ameisensäurezerersetzung. B) Additiv- und Lösungsmittelleffekte (Reagentien und Bedingungen: 1:1-Ameisensäure-DBU-Addukt (5 mmol), **1** (0.075 Mol-%), ggf. C₆F₅OH (1.25 Mol-%), ggf. Toluol (1.66 mL). C) Temperatureffekte (Reagentien und Bedingungen: 1:1-Ameisensäure-DBU-Addukt (5 mmol), **1** (0.075 Mol-%), Toluol (1.66 mL).

In Folgestudien wurden nun beide katalytischen Teilprozesse zu einem Kreisprozess geschlossen. Dazu wurde der Laborautoklav mit DBU und 0.075 Mol-% **1** beschickt, da bei dieser Katalysatorkonzentration die Bildung des 2:1-Ameisensäure-DBU-Addukts beobachtet wurde und Ausbeuten >100% erhalten wurden. Trockeneis wurde zugegeben und der Autoklav mit Wasserstoffgas (70 bar) gefüllt. Das System wurde auf 100 °C erwärmt, wobei der Druck auf 140 bar anstieg. Nach nur 2.5 h war der Druck auf ca. 100 bar abgefallen. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur gekühlt, der Überdruck wurde abgelassen und die Gasatmosphäre mit N₂-Gas gespült. Anschließend wurde der Autoklav unter druckfreien Bedingungen auf 100 °C erwärmt und das sich bildende Gas in einer inversen Gasbürette aufzufangen. Nach 2 h war die Gasentwicklung abgeschlossen. Das Gas wurde analysiert und der Autoklav nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in einer N₂-Atmosphäre mit

Trockeneis gefüllt, verschlossen und erneut mit Wasserstoff auf 70 bar gefüllt. Dieser Algorithmus aus Beladung und Entladung wurde fünfmal wiederholt. Wie aus Abbildung 3

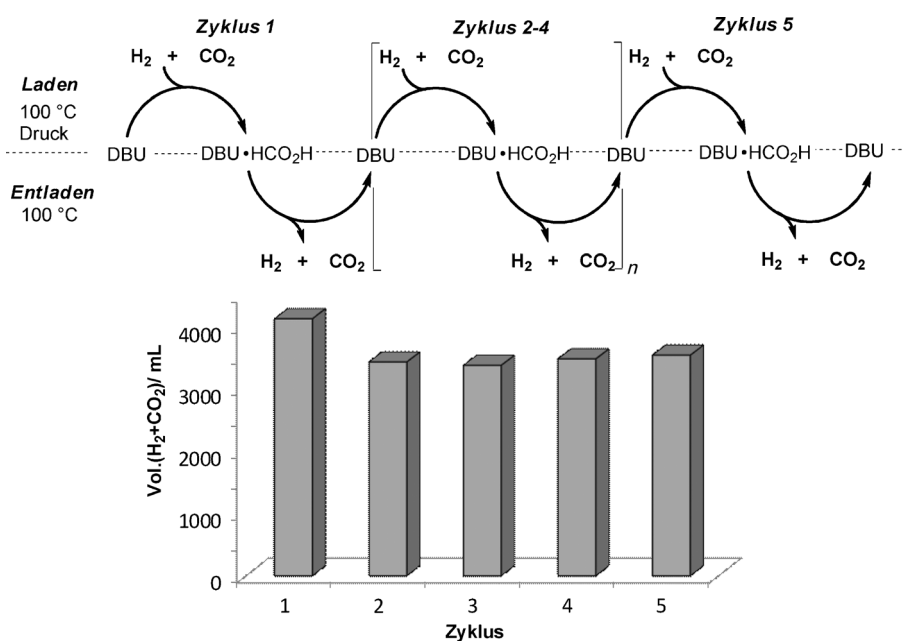


Abbildung 3. Lade- und Entladezyklen der H₂-Batterie.

hervorgeht, nivelliert sich nach dem ersten Lade-Entlade-Zyklus die Ausbeute an H_2 bei ungefähr 100% (entspricht einer Gasmenge von ca. 3.4 L) aus. Die Analyse des Gasgemisches ergab, dass außer Spuren an N_2 (aus dem Spülvorgang) vor allem CO_2 und H_2 in äquimolarer Menge gebildet worden waren. CO -Verunreinigungen waren nicht detektierbar.^[37]

Um Informationen über eine unerwünschte Zersetzung des Ameisensäure-DBU-Addukts in Gegenwart des Katalysators sowie zur Stabilität des Katalysators in Gegenwart des Speichermediums bei Raumtemperatur zu erhalten, wurde im folgenden Schritt die Langzeitstabilität der H_2 -Batterie im geladenen Zustand untersucht (Abbildung 4). Die Batterie

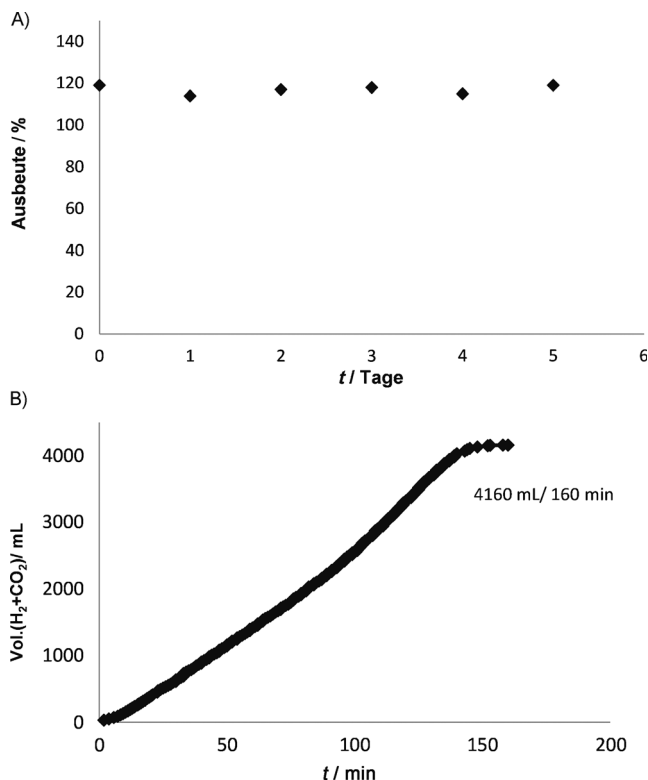


Abbildung 4. A) Langzeitstabilität des Speichermediums (bestimmt über 1H -NMR-Integration). B) Entladezyklus nach fünf Tagen Aufbewahrung der Batterie bei Raumtemperatur.

wurde dazu nach dem Ladezyklus auf Raumtemperatur abgekühlt, die Gasatmosphäre mit N_2 gespült und die Zusammensetzung des Batterieinhalts per NMR-Spektroskopie über einen Zeitraum von fünf Tagen analysiert. Die Zusammensetzung des Speichermediums veränderte sich kaum (Abbildung 4A), sodass durch Anhebung der Temperatur auf $100^\circ C$ auch nach fünf Tagen noch eine vollständige H_2 -Entwicklung zu beobachten war (Abbildung 4B). Nach vollständiger Entladung konnte das System wieder ohne Effizienzverlust in einen weiteren Ladezyklus eingeführt werden.

Mit dem Wissen um die Rezyklierbarkeit und Langzeitstabilität sowohl des Speichermediums als auch des Katalysators wurde in zwei abschließenden Experimenten die Möglichkeit zur definierten Gasentnahme getestet. So wurde

das beladene System im geschlossenen Zustand auf $100^\circ C$ erwärmt und der Druckaufbau zeitlich verfolgt. Innerhalb von 2.5 h baute sich ein interner Druck von 22 bar auf (Abbildung 5A). Damit kann diese Batterie auch über Dosier-

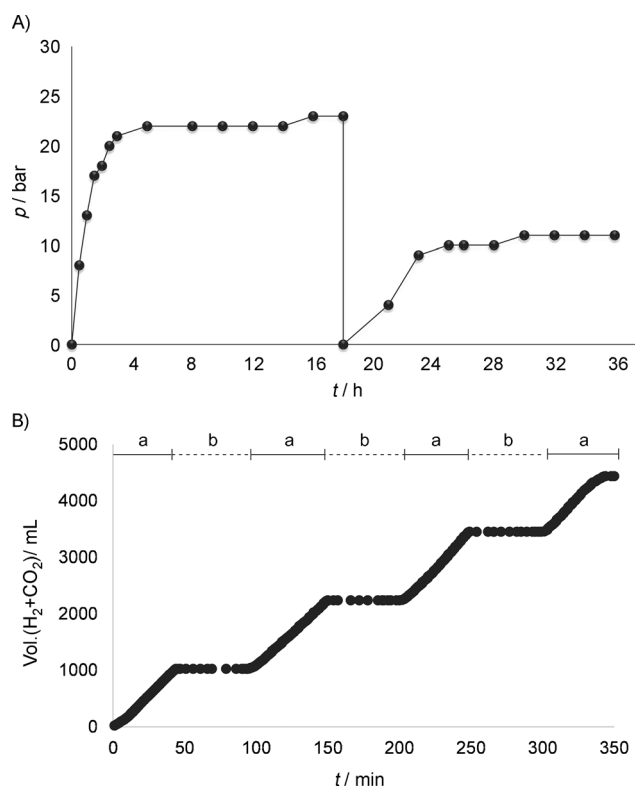


Abbildung 5. A) Druck-Zeit-Verlauf bei Zersetzung im geschlossenen System. B) Temperaturgesteuerte Gasabnahme [a] Heizen bei $100^\circ C$; b) Abkühlung auf Raumtemperatur].

ventile an Hochleistungsbrennstoffzellen betrieben werden, bei denen definierte Gas Mengen unter Druck injiziert werden. Außer über Dosierventile konnte die Menge an produziertem Gas auch über die Temperatur gesteuert werden. Hierzu wurde das System kurzzeitig auf $100^\circ C$ erwärmt und danach wieder abgekühlt; anschließend wurde es erneut erwärmt. Die Bildung des CO_2/H_2 -Gemisches wurde volumetrisch zeitlich aufgelöst verfolgt (Abbildung 5B). Wie Abbildung 5 zu entnehmen ist, arbeitet das System stabil und ermöglicht die kontrollierte Freisetzung definierter Mengen an H_2 -Gas entweder unter Druck oder aber druckfrei durch die Dauer der entsprechenden Heizperiode.

Wir haben hier über die Verwendung eines leicht verfügbaren (PNNP)(Acetonitril) Ru^{II} -Katalysators für die effiziente, reversible Reduktion von CO_2 in Gegenwart von DBU als Base berichtet. Bei Katalysatorladungen von nur 0.075 Mol-% gelangen bei einer Temperatur von $100^\circ C$ sowohl die Reduktion unter Druck als auch die Zersetzung des Ameisensäureaddukts unter druckfreien Bedingungen. Gegenüber der Wasserstoffspeicherung über Reduktion von CO_2 zu Methanol weist das hier vorgestellte System zwar eine geringere Speicherdichte von 4.4 Gew.-% auf (Speicherdichte Methanol: 12.5%), es bietet aber den Vorteil einer vollstän-

dig reversiblen Wasserstoffspeicherung unter Verwendung konventioneller Brennstoffzellen.^[38] Technische Hürden, z. B. hinsichtlich der Zugabe von CO₂ und der Rezyklisierung von CO₂, sollen in zukünftigen Arbeiten durch Verwendung von Mikroreaktoren angegangen werden.

Eingegangen am 18. Dezember 2013,
veränderte Fassung am 27. Februar 2014
Online veröffentlicht am 6. Mai 2014

Stichwörter: Batterien · Energieumwandlung · Hydrierungen · Kohlendioxid · Rutheniumkatalyse

- [1] J. A. Turner, *Science* **1999**, 285, 687–689.
- [2] R. A. Kerr, R. F. Service, *Science* **2005**, 309, 101.
- [3] *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* **2001**, 414, 345–352.
- [5] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353–358.
- [6] C. Weidenthaler, M. Felderhoff, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2495–2502.
- [7] *Handbook of Hydrogen Storage* (Hrsg.: M. Hirscher), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [8] a) Übersichtsartikel zur H₂-Speicherung in organischen Heterocyclen: R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 134–138; b) P. Crawford, R. Burch, C. Hardacre, K. T. Hindle, P. Hu, D. W. Rooney, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 105104; c) M. Amende, C. Gleichweit, K. Werner, S. Schernich, W. Zhao, M. P. A. Lorenz, O. Höfert, C. Papp, M. Koch, P. Wasserscheid, M. Laurin, H.-P. Steinrück, J. Libuda, *ACS Catal.* **2014**, 4, 657–665.
- [9] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231–233.
- [10] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259–272.
- [11] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2207–2221.
- [12] P. G. Jessop, F. Joó, C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425–2442.
- [13] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168–14169.
- [14] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254–6257.
- [15] 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.
- [16] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10122–10126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9948–9952.
- [17] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703–3727.
- [18] C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18122–18125.
- [19] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7617–7620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7499–7502.
- [20] S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8713–8716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8585–8588.
- [21] a) B. L. Conley, D. Guess, T. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14212–14215; b) W. Luo, P. C. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19326–19329; c) R. T. Baker, J. C. Gordan, C. W. Hamilton, N. J. Henson, P.-H. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B. L. Scott, N. C. Smythe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5598–5609; d) T. W. Graham, C.-W. Tsang, X. Chen, R. Guo, W. Jia, S.-M. Lu, C. Sui-Seng, C. B. Ewart, A. Lough, D. Amoroso, K. Abdur-Rashid, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8890–8893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8708–8711.
- [22] a) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 215–219; b) Übersichtsartikel: B. Sakintuna, F. Lamari-Darkim, M. Irscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1121–1312.
- [23] a) R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 342–347; b) M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-H. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, 495, 85–89.
- [24] K. Müller, Y. Sun, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1340–1343.
- [25] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4026–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962–3965.
- [26] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4030–4032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3966–3968.
- [27] Y. Himeda, *Green Chem.* **2009**, 11, 2018–2022.
- [28] T. C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 81–88.
- [29] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, 333, 1733–1736.
- [30] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6535–6538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6411–6414.
- [31] J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 383–388.
- [32] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10617–10619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433–10435.
- [33] A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8907–8911.
- [34] In der Brennstoffzelle verursacht CO-Gas deutliche Probleme; als Maximalverunreinigung wird ein Schwellenwert von 10 ppm angegeben. CO₂ hingegen ist unproblematisch.
- [35] S.-F. Hsu, B. Plietker, *ChemCatChem* **2013**, 5, 126–129.
- [36] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7963–7971.
- [37] Experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen.
- [38] Die Verwendung von Methanol in Brennstoffzellen unter Generierung von CO₂ und H₂ gelingt nur in Gegenwart von Wasser bei erhöhter Temperatur: a) R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3952–3991; b) D. R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3992–4021.