



Polyoxometallat-basierte ionische Flüssigkeiten als selbstreparierender Säure-Korrosionsschutz**

Sven Herrmann, Monika Kostrzewska, Andreas Wierschem und Carsten Streb*

Abstract: Korrosion ist ein weltweites Problem, vor allem für Metalle. Hier wird gezeigt, wie Metalle durch hydrophobe Polyoxometallat-basierte ionische Flüssigkeiten (POM-ILs) leicht vor Säurekorrosion geschützt werden können. Dafür wurden Cu-Plättchen mit bei Raumtemperatur flüssigen POM-ILs auf Basis von Übergangsmetall-funktionalisierten Keggin-Anionen $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{m-}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) und quartären Alkylammonium-Kationen $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ ($n = 7-8$) beschichtet. Die Korrosionsbeständigkeit gegen Säuredämpfe und in einem simulierten sauren Regen konnte im Vergleich zu Beschichtungen auf Basis kommerzieller ILs oder fester Polyoxometallate signifikant verbessert werden. Schäden durch mechanische Beanspruchung der POM-IL-Beschichtung verheilen binnen einer Minute unter vollständiger Regenerierung der Schutzeigenschaften. Die Beschichtung lässt sich leicht durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln entfernen.

Die Korrosion von Metallen hat einen stark nachteiligen Einfluss auf die Weltwirtschaft mit einem geschätzten wirtschaftlichen Verlust von 3% gemessen am Bruttoinlandsprodukt.^[1] Ein moderner Ansatz, um Korrosion zu verhindern, besteht im Einsatz von Schutzbeschichtungen auf Basis ionischer Flüssigkeiten (ILs).^[2] ILs sind flüssige Salze (Schmelzpunkt < 100 °C), welche die Materialforschung revolutioniert haben und zu neuen Anwendungen im Bereich der chemischen Synthese,^[3] Katalyse,^[4] Energieumwandlung/Speicherung^[5] und nachhaltigen Chemie^[6] geführt haben. Für gewöhnlich bestehen ionische Flüssigkeiten aus einer Kom-

bination von sterisch anspruchsvollen organischen Kationen, z.B. Alkylammonium, Alkylpyridinium oder Imidazolium, und nur schwach wechselwirkenden anorganischen Anionen wie Cl^- , BF_4^- , PF_6^- oder $\text{CF}_3\text{SO}_3^{2-}$.^[3a] Vor allem bei Raumtemperatur flüssige ILs (RTILs) sind in den letzten Jahren aufgrund ihrer bemerkenswerten Eigenschaften wie hoher Stabilität, niedrigem Dampfdruck und ungewöhnlichem Lösungsmittelverhalten zu einem zentralen Forschungsthema geworden.^[3b, 7]

Die Eigenschaften von ILs werden meist über eine chemische Modifikationen des organischen Kations beeinflusst, wohingegen wenig über Modifikation des Anions bekannt ist.^[8] Aktuell wird diese Lücke durch die Einführung von molekularen Metalloxiden – so genannten Polyoxometallaten (POMs) – geschlossen, was zu funktionalen Polyoxometallat-basierten ionischen Flüssigkeiten (POM-ILs) führte.^[9]

POMs sind molekulare Metalloxide von frühen Übergangsmetallen (z.B. Mo, W, V) in einer hohen Oxidationsstufe.^[10] Die Eigenschaften von POMs können auf molekularer Ebene über chemische und strukturelle Modifikationen der Clusterhülle optimiert werden, woraus sich eine Fülle an akademischen und industriellen Anwendungen ergibt.^[11] In den ersten Studien wurden POM-ILs vorwiegend aus Modellclustern wie Keggin- und Dawson-Anionen ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ bzw. $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{m-}$; $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$, usw.; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[10a] in Verbindung mit quartären Alkylammonium-^[12] oder Alkylphosphonium-Kationen erhalten.^[13] Das Anwendungspotenzial von POM-ILs wurde anhand diverser Entwicklungen gezeigt, z.B. der Synthese von phasenseparierenden Epoxidierungskatalysatoren,^[14] großtechnischen Katalysatoren für petrochemische Prozesse^[15] oder einer fundamental veränderten Reaktivität des POM-Anions in der ionischen Flüssigkeit.^[16]

Hier berichten wir über das erste Beispiel für POM-ILs, die auf Übergangsmetall-funktionalisierten lacunaren Keggin-Clustern $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{m-}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$)^[17] als Modellanionen mit einstellbarer Ladung und Reaktivität aufgebaut sind. Die Optimierung der Clusterladung stellte sich in unseren Studien als eine wesentliche Voraussetzung heraus, da wir in Ansätzen mit dem nichtmodifizierten Keggin-Anion $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ auch mit sterisch anspruchsvollen Kationen wie Tetra-*n*-heptylammonium (Smp. ca. 170 °C, siehe die Hintergrundinformationen) keine RTIL erhalten konnten. Dagegen bildeten die Metall-substituierten Verbindungen $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ und $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ mit den Tetraalkylammonium-Kationen Q^7 ($(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}^+$) und Q^8 ($(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+$) die niedrig schmelzenden RTILs **1–4** (siehe Tabelle 1).

Die Verbindungen **1–4** sind löslich in polaren wie unpolaren aprotischen und protischen sowie in halogenierten Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser. Ihre Hydrophobie

[*] M. Sc. S. Herrmann, Prof. Dr. C. Streb

Institut für Anorganische Chemie I, Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: carsten.streb@uni-ulm.de
Homepage: <http://www.strebgp.net>

M. Sc. S. Herrmann, Prof. Dr. C. Streb
Vorherige Adresse: Anorganische Chemie II
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

M. Sc. M. Kostrzewska, Prof. Dr. A. Wierschem
Institut für Strömungsmechanik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Cauerstraße 4, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] M.K. dankt sich für die finanzielle Unterstützung durch die BAYHOST Stiftung. Dem Fonds der Chemischen Industrie wird vielmals für die Unterstützung über ein Promotionsstipendium (S.H.) und ein Liebig-Stipendium (C.S.) gedankt. Prof. Peter Wässerscheid und Patrick Preuster danken wir für die DSC-Messungen und Dr. Peter Reuter für die SEM-Messungen. Dieses Projekt wurde zudem finanziell durch die Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und die Universität Ulm unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408171> zu finden.

Tabelle 1: Übersicht der synthetisierten Verbindungen 1–5.

Verbindung	Chemische Formel	Schmelzpunkt [°C]
1 ^[a]	(Q ⁷) ₅ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Cu(H ₂ O)]	27 ^[b] (−17) ^[c]
2 ^[a]	(Q ⁷) ₅ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)]	27 ^[b] (−17) ^[c]
3 ^[a]	(Q ⁸) ₆ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Cu(H ₂ O)]	−34 ^[d]
4 ^[a]	(Q ⁸) ₅ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)]	−59 ^[d] / −40 ^[d]
5 (Referenz)	(Q ⁵) ₆ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Cu(H ₂ O)] ^[e]	200–210

[a] RTIL. [b] Schmelzpunkt. [c] Eutektische Schmelze. [d] Glasübergang. [e] Q⁵ = n -(C₅H₁₁)₄N⁺.

wurde mittels Kontaktwinkelmessung untersucht (siehe die Hintergrundinformationen). So zeigt POM-IL **4** einen Kontaktwinkel von 60°. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den meisten klassischen ILs, die sowohl mit organischen Lösungsmitteln als auch mit Wasser mischbar sind.^[3b, 7] Oftmals basieren hydrophobe ionische Flüssigkeiten auf fluorierten Ionen, die meist nur schwer herstellbar oder hydrolytisch instabil sind.^[18] Aus diesem Grund sind POM-ILs vielversprechende Verbindungen für Zweiphasensysteme, Katalyse und Trenntechnik.^[14]

Von früheren Studien über den Einsatz von unlöslichen festen POM-Salzen als Korrosionsschutz^[19] inspiriert, vermuteten wir, dass POM-ILs vielversprechende Materialien für eine leicht wieder zu entfernende Beschichtung zum Korrosionsschutz sein könnten. Das Konzept wurde von uns getestet, indem wir Kupferplättchen ($d = 1.0$ cm) mittels Tropfbeschichtung mit der jeweiligen POM-IL (ca. 150 mg) präparierten. Referenzexperimente zur Bewertung des Effekts der POM-IL waren: 1) ein identisches unbeschichtetes Cu-Plättchen; 2) ein identisches Cu-Plättchen mit der kommerziellen, wasserlöslichen IL [hmim]Br (1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid) als Beschichtung; 3) ein identisches Cu-Plättchen, das mit dem festen POM-Salz **5** beschichtet wurde. Die Proben wurden für 24 h verdünnter Essigsäure (50 %) in einer abgeschlossenen Kunststoffkammer ausgesetzt. Essigsäure diente dabei als ein typisches Beispiel für ein in der Umwelt vorkommendes Korrosionsmittel, das wesentlich zur Korrosion von Kupfer beiträgt.^[20] Nach beendeter Exposition wurden die Cu-Plättchen fotografiert (Abbildung 1). Anschließend wurden die Cu-Plättchen mit Wasser und Aceton sorgfältig abgespült und getrocknet, und der Gewichtsverlust wurde ermittelt. Die Auswertung der Daten (Tabelle 2) ergab einen deutlich erhöhten Masseverlust, und damit Korrosion des Kupfers (bis ca. 25 Gew.-%) für die Referenzproben im Vergleich mit den POM-IL-beschichteten Versuchen (bis ca. 0.4 Gew.-%). Hierdurch konnte das außerordentliche Schutzvermögen der POM-IL-Beschichtungen erstmals gezeigt werden.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Oberfläche der POM-IL-beschichteten Cu-Plättchen näher untersucht (siehe Abbildung 1; POM-IL **3**). Es ist zu erkennen, wie die POM-IL einen dünnen Film auf der Oberfläche bildet, der das darunter liegende Cu von der Atmosphäre abschirmt; daher konnte praktisch keine Korrosion bei Exposition mit Säure festgestellt werden. Dagegen zeigt die mit dem Feststoff **5** beschichtete Probe erhebliche Risse bis hinab auf die Kupferoberfläche, sodass das darunter liegende Kupfer für Säurekorrosion anfällig wird. Entsprechend wurde für das mit

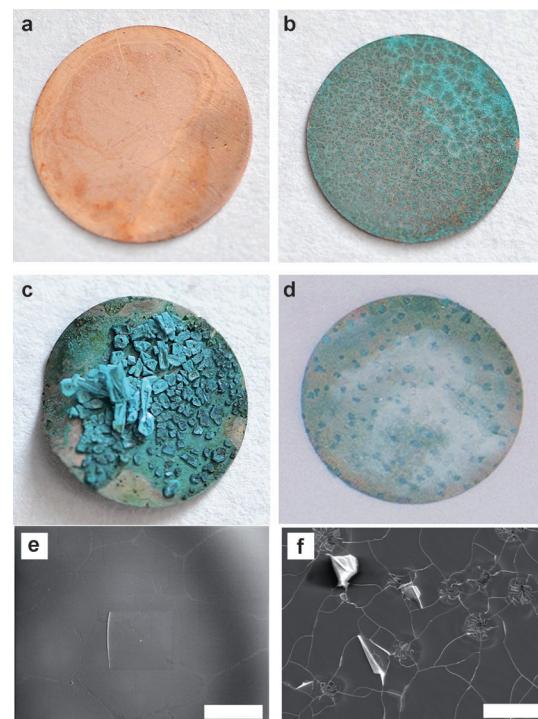


Abbildung 1. Cu-Plättchen ($d = 1$ cm) nach Behandlung für 24 h unter Essigsäuredampf (50 % in Wasser): a) Beschichtung: POM-IL **3**; b) unbeschichtet; c) Beschichtung: kommerzielle IL [hmim]Br; d) Beschichtung: Feststoff **5**. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen: e) beschichtet mit POM-IL **3** (a); f) beschichtet mit Feststoff **5** (d); Maßstab: 200 µm.

Tabelle 2: Versuchsdaten zur Säurekorrosion.

Metall	Beschichtung ^[a]	Gewichtsverlust [Gew.-%]
Cu	–	5.2
Cu	[hmim]Br	24.9
Cu	POM-IL 1	0.4
Cu	POM-IL 2	0.2
Cu	POM-IL 3	0.1
Cu	POM-IL 4	0.3
Cu	Feststoff 5	1.5

[a] ca. 150 mg IL je Beschichtung, Details siehe die Hintergrundinformationen.

dem Feststoff **5** beschichtete Plättchen ein erhöhtes Maß an Korrosion beobachtet (siehe Abbildung 1 und Tabelle 2).

Um die Langzeitstabilität der POM-IL-Beschichtung unter realen Bedingungen zu studieren, testeten wir diese zudem in einem Simulator für sauren Regen. Wässrige Essigsäure (50 %) wurde dazu für 24 h aus seiner Höhe von ca. 2 cm über eine Umwälzpumpe (Durchflussrate: ca. 12 mL min^{−1}) auf die mit POM-IL **3** beschichteten Cu-Plättchen geleitet (Versuchsaufbau siehe Abbildung 2). Nach dem Experiment wurde das Cu-Plättchen mit Aceton und Wasser abgespült und getrocknet, und es wurde ein Gewichtsverlust von 0.2 Gew.-% ermittelt. Folglich bleibt die POM-IL-Beschichtung chemisch für längere Zeiträume stabil und auch trotz mechanischer Beanspruchung auf der Oberfläche erhalten.

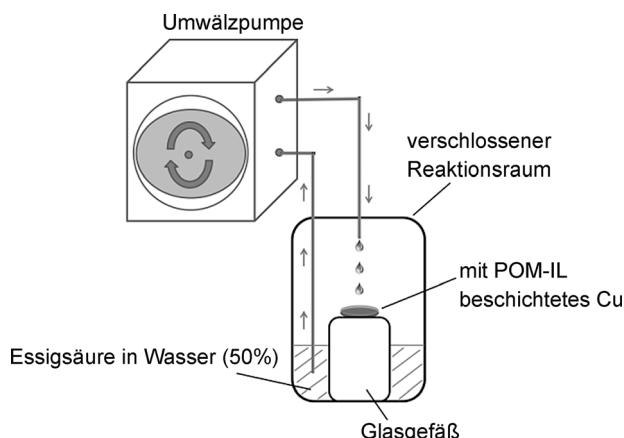


Abbildung 2. Test der mechanischen Stabilität der POM-IL-Beschichtung im „Saurer-Regen-Simulator“. Wässrige Essigsäure (50%) wurde für 24 h aus seiner Fallhöhe von 2 cm auf das beschichtete Cu-Plättchen geleitet (Flussrate: ca. 12 mL min⁻¹).

Basierend auf rheologischen Untersuchungen (siehe die Hintergrundinformationen) nahmen wir an, dass die POM-IL-Beschichtungen in der Lage sein sollten, sich nach mechanischer Beanspruchung (z.B. durch Kratzer) wieder gleichmäßig auf der Oberfläche zu verteilen und so die Oberfläche unter Regenerierung der Schutzfunktion wieder vollständig abzuschließen. Um dies zu zeigen, wurden zwei Cu-Plättchen mit POM-IL **3** und dem Feststoff **5** beschichtet. Beide Proben wurden danach mit einem Messer einmal horizontal und einmal vertikal eingeschnitten. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3. Im Fall der POM-IL-beschichteten Probe wird die Beschichtung zwar temporär durch den Schnitt entfernt, doch die viskose POM-IL heilt binnen 60 s vollständig unter erneuter Bildung einer gleichmäßigen Bedeckung aus. POM-Salz **5** kann dagegen den Schnitt auf dem Plättchen nicht wieder versiegeln. Beide Plättchen wurden anschlie-

ßend mit der vorstehend beschrieben Testprozedur auf Säurekorrosion geprüft.

Dabei erfuhren die POM-IL-beschichteten Plättchen lediglich eine geringfügige Korrosion (Gewichtsverlust: 0.2 Gew.-%), wohingegen die durch den Feststoff **5** bedeckte Probe erheblichen Korrosionsschaden erlitt (Gewichtsverlust: 1.1 Gew.-%). Der Gewichtsverlust für die mit POM-IL beschichtete Cu-Oberfläche entspricht dem Wert für die nicht eingeschnittene Probe (Tabelle 2), was die Selbstheilungsfähigkeit der POM-IL-Beschichtung demonstriert.

Zusammenfassend konnten wir das erste Beispiel von POM-ILs als Schutzbeschichtung gegen Säurekorrosion präsentieren. Die hydrophoben und stark viskosen Materialien sind leicht zugänglich und gut handhabbar. Sie bieten einen vielversprechenden chemischen wie mechanischen Korrosionsschutz von Kupfer gegen Essigsäure. Zudem lassen sich die POM-ILs leicht mit organischen Lösungsmitteln entfernen und erneut verwenden, was sie zu einem nachhaltigen Schutzmaterial macht. Die POM-ILs können nach mechanischer Beanspruchung (z.B. Schnitte in der Oberfläche) schnell und vollständig ausheilen und damit den vollen Korrosionsschutz aufrechterhalten. Zudem ist dies die erste Publikation, in welcher ein systematischer Zugang zu POM-ILs basierend auf Übergangsmetall-funktionalisierten Keggin-Clustern $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ gezeigt wird. Somit werden auch neue Möglichkeiten für die gezielte Synthese und Reaktivitätskontrolle von redoxaktiven POM-basierten ioni-chen Flüssigkeiten eröffnet.

Weitere Untersuchungen zielen darauf ab, das Anwendungsfeld von POM-ILs in Hinblick auf Schutzbeschichtungen für andere säureunbeständige Materialien (z.B. Marmor) zu erweitern. Gezielte Optimierungen von Eigenschaften wie Viskosität, Oxidationsstabilität usw. werden durch die Modifikation des Kations/Anions adressiert werden, mit Fokus auf einer In-situ-Umwandlung der POM-IL in eine permanente Schutzbeschichtung.

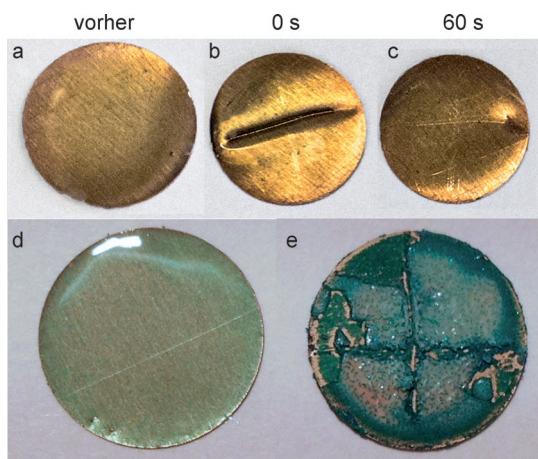


Abbildung 3. Oben: Selbstheilung der auf Cu-Plättchen ($d=10$ mm) aufgebrachten POM-IL Beschichtung. a) Probe vor dem Schnitt; b) Probe direkt nach dem Schnitt; c) Probe 1 min nach dem Schnitt. Unten: Säurekorrosionstest der angeschnittenen Probe mit d) POM-IL **3** (Gewichtsverlust 0.2 Gew.-%) und e) Feststoff **5** (Gewichtsverlust 1.1 Gew.-%).

Experimentelles

Die Synthese der Verbindungen **1–4** ist eine modifizierte Version der literaturbekannten Methode:^[17] Eine wässrige Lösung von $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ^[21] wurde mit dem jeweiligen Heterometallsalz (siehe Tabelle 1) für 1 h bei ca. 50–60 °C gerührt. Der Cluster wurde dann mittels Anionenmetathese unter Verwendung einer Toluollösung des jeweiligen Tetraalkylammoniumbromid-Salzes in die organische Phase überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt, und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Das Produkt wurde sorgfältig unter Vakuum getrocknet und mehrfach lyophilisiert. Für synthetische und analytische Details, siehe die Hintergrundinformationen.

Beschichtung der Cu-Plättchen: Die Cu-Plättchen wurden für 5 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und sorgfältig mit Aceton abgewaschen. Nach Trocknen an Luft wurden ca. 150 mg der jeweiligen POM-IL durch Lösungsmittelverdampfung auf beide Seiten der Plättchen aufgebracht und die so präparierten Plättchen in einem Präparateglas bei $T=60^\circ\text{C}$ für ca. 30 Minuten erwärmt, um eine gleichmäßige Auftragung der POM-ILs auf der Oberfläche zu gewährleisten.

Korrosionstest: Die Cu-Plättchen wurden in einem geschlossenen Kunststoffgefäß ($V=250$ mL) für 24 h Dämpfen von wässriger Essigsäure (50 Vol.-%) ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben im

Ultraschallbad behandelt, mit Wasser und Aceton abgewaschen, sorgfältig getrocknet und gewogen.

Eingegangen am 13. August 2014
Online veröffentlicht am 21. Oktober 2014

Stichwörter: Ionische Flüssigkeiten · Korrosion · Metalloxide · Polyoxometallate · Selbstorganisation

- [1] R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, Wiley, Hoboken, 2008.
- [2] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165–1173.
- [3] a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007; b) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- [4] a) V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665; b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945.
- [5] a) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; b) D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232–250.
- [6] a) P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Nature* **2005**, *436*, 1102–1102; b) K. R. S. Martyn, J. Earle, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [7] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [8] a) B. E. Gurkan, J. C. de La Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2116–2117; b) G. Cui, J. Zheng, X. Luo, W. Lin, F. Ding, H. Li, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10620–10624; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10814–10818.
- [9] a) S. Herrmann, A. Seliverstov, C. Streb, *J. Mol. Eng. Mater.* **2014**, *2*, 1440001–1440007; b) Y. F. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7384–7402.
- [10] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Heidelberg, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70.
- [11] a) POM-Themenheft: C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390; b) Cluster-Themenheft: U. Kortz, T. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1556–1967; c) POM-Themenheft: L. Cronin, A. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7325–7648.
- [12] A. B. Bourlinos, K. Raman, R. Herrera, Q. Zhang, L. A. Archer, E. P. Giannelis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15358–15359.
- [13] a) P. G. Rickert, M. R. Antonio, M. A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J. F. Wishart, M. L. Dietz, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4685–4692; b) P. G. Rickert, M. R. Antonio, M. A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J. F. Wishart, M. L. Dietz, *Dalton Trans.* **2007**, 529–531.
- [14] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, X. Ren, H. Ge, L. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 168–171; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 174–177.
- [15] W. Huang, W. Zhu, H. Li, H. Shi, G. Zhu, H. Liu, G. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8998–9003.
- [16] A. G. W. Bernardini, C. Zhao, A. M. Bond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11552–11557.
- [17] a) F. Zonnevijlle, C. M. Tourné, G. F. Tourné, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2742–2750; b) D. E. Katsoulis, V. S. Tausch, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 215–216; c) D. E. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2737–2738.
- [18] a) H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, P. Nockemann, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 234–236; b) Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752–766.
- [19] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–388.
- [20] A. López-Delgado, E. Cano, J. Bastidas, F. López, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4140–4147.
- [21] A. Tezé, G. Hervé, *Inorg. Syn.* (Hrsg.: A. P. Ginsberg), Wiley, New York, **1990**, S. 85–104.