

Elektrochemische CO<sub>2</sub>-Speicherung

## Direkte elektrochemische Speicherung und Freisetzung von Kohlendioxid unter der Verwendung eines Industripigments: Chinacridon\*\*

Dogukan Hazar Apaydin,\* Eric Daniel Głowacki, Engelbert Portenkirchner und Niyazi Serdar Sariciftci

**Abstract:** Die Speicherung, Abtrennung und Nutzung von Kohlendioxid ist ein aktuelles und intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. In dieser Studie wird die kontrollierte Speicherung und Freisetzung von CO<sub>2</sub> mithilfe eines industriellen Farbstoffs, Chinacridon, beschrieben. Eine elektrochemisch reduzierte Elektrode bestehend aus einem Chinacridonfilm (ca. 100 nm Dicke) auf ITO-Träger bildet ein Chinacridon-Carbonatsalz. Gebundenes CO<sub>2</sub> kann durch elektrochemische Oxidation wieder freigesetzt werden. Die Menge an gebundenem CO<sub>2</sub> wurde durch FT-IR-Spektroskopie quantifiziert. Die ermittelte Kapazität von 4.61 mmol CO<sub>2</sub>/g Chinacridon bei Raumtemperatur gehört zu den höchsten Werten für elektrochemische CO<sub>2</sub>-Aufnahmen. Zum Vergleich bietet der industriell verwendete Amin-Prozess eine Aufnahmekapazität von etwa 8 mmol g<sup>-1</sup>.

Der durch CO<sub>2</sub>-Emissionen verursachte Klimawandel und die damit einhergehenden Probleme haben eine intensive Forschung in diesem Bereich ausgelöst.<sup>[1]</sup> Vorhandene Technologien beinhalten die CO<sub>2</sub>-Speicherung und -Lagerung oder die chemische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Kohlenwasserstoffen wie Ameisensäure,<sup>[2]</sup> Kohlenmonoxid,<sup>[3,4]</sup> Methanol<sup>[5,6]</sup> und Methan.<sup>[7]</sup> Die effizienteste und am weitesten verbreitete Methode ist die Speicherung durch Nachverbrennung unter Verwendung von Aminen. Dabei wird Abgas durch einen Kessel gepumpt, in dem das meiste CO<sub>2</sub> vom restlichen Abgas separiert und gespeichert wird. Als Speicherreagentien werden wässrige alkalische Lösungsmittel oder verschiedene Amine verwendet. Nach der Speicherung wird das mit CO<sub>2</sub> angereicherte Lösungsmittel in einen weiteren Behälter gepumpt, wo die Freisetzung des CO<sub>2</sub> und Regenerierung des

Lösungsmittels durch Erhitzen der Flüssigkeit erfolgt. Aufgrund des Temperaturwechselprogramms ist dieser Prozess jedoch sehr energieaufwendig. Des Weiteren stellt die Flüchtigkeit vieler Aminkomponenten ein Problem in Bezug auf Emissionen und Luftschadstoffe dar.<sup>[1]</sup> Als mögliche Alternativen wurden daher verschiedene Kohlenstoff-basierte Feststoffe wie z.B. graphithaltige Materialien<sup>[8–11]</sup> und mikroporöse Polymermaterialien<sup>[12–14]</sup> untersucht. Appel et al.<sup>[15]</sup> stellten eine Methode für die Speicherung und Freisetzung von CO<sub>2</sub> mithilfe von Cu/Cu<sup>2+</sup>-Komplexen vor. Weiters wurde diese Technik durch einen Amin-unterstützten elektrochemischen Prozess erweitert, der einen Betrieb bei niedrigen Temperaturen ermöglicht.<sup>[16]</sup> Diese Herangehensweise basiert auf der elektrochemischen Regenerierung von freien Aminen über den Cu/Cu<sup>2+</sup>-Redoxprozess.

Ansätze zur direkten elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Speicherung durch das Nutzen von Redoxseigenschaften molekularer Materialien sind hingegen gänzlich unerforscht. Aus der Literatur sind wenige Beispiele für redoxaktive organische Moleküle bekannt, die mit CO<sub>2</sub> reagieren. Die Gruppe von Reddy beschrieb 1971 die Reaktion von Benzalanilin mit CO<sub>2</sub> bei 140 °C zu 1- $\alpha$ -Phenylphenylglycin.<sup>[17]</sup> 1984 berichteten Sasaki et al. über die elektrochemische Carboxylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit CO<sub>2</sub>.<sup>[18]</sup> Die Gruppe von Dubois präsentierte die mögliche Anwendung von elektroaktiven CO<sub>2</sub>-Trägern für die Speicherung von CO<sub>2</sub> in der Raumfahrtforschung.<sup>[19–21]</sup> Wrighton und Mizen untersuchten ähnliche Chinonstrukturen und zeigten die reduktive Addition von CO<sub>2</sub> zum chemisch reduzierten 9,10-Phenanthrenchinon unter der Bildung eines Biscarbonat-Dianions.<sup>[22]</sup> Stern et al. führten Berechnungen an 1,4-Benzochinonstrukturen durch, die den von Wrighton und Mizen vorgestellten Mechanismus stützten.<sup>[23]</sup>

Hier verfolgen wir eine analoge chemische Reaktion unter der Verwendung eines festen organischen Pigmentfilms. Dadurch werden Vorteile der Elektrochemie mit denen eines festen aktiven organischen Materials kombiniert. Mit dieser Methode wird eine CO<sub>2</sub>-Speicherung erreicht, deren Umsätze vergleichbar mit denen der konventionellen Amin-Methode sind und die meisten Kohlenstoff-basierten Ansätze übertrifft.

Die hier vorgestellte Methode beruht auf dem Einsatz von Chinacridon (QNC; quinacridone), einem im Industriemaßstab produzierten organischen Pigment. Wir zeigen, dass Chinacridon für die elektrochemische Speicherung und Freisetzung von CO<sub>2</sub> mit bemerkenswerten Effizienzen geeignet ist. Chinacridone gehören zur umfangreichen Familie der Carbonylfarben und -pigmente.<sup>[24,25]</sup> Die funktionelle Carbonylgruppe, die der Familie ihren Namen gibt, ist ver-

[\*] D. H. Apaydin, Dr. E. D. Głowacki, Dr. E. Portenkirchner, Prof. N. S. Sariciftci  
Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Physical Chemistry  
Altenberger Straße 69, 4040 Linz (Österreich)  
E-Mail: dogukan.apaydin@jku.at  
Homepage: <http://www.lios.at>

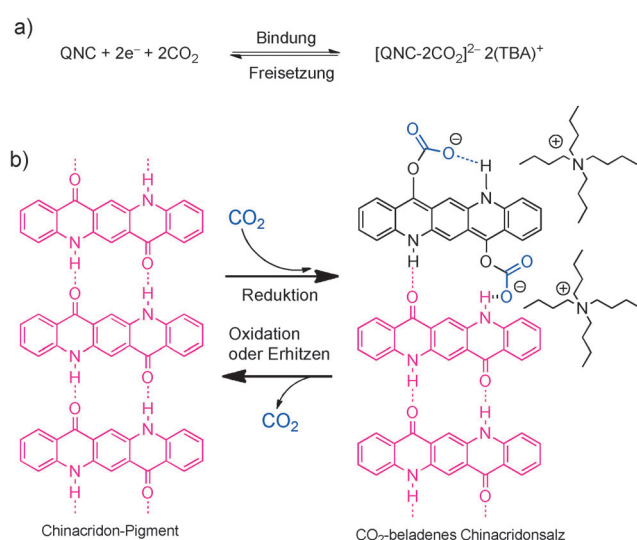
[\*\*] Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) (Wittgenstein-Preis an N.S.S. – Projekt Solare Energiewandlung Z222-N19 und Translational-Research-Programm TRP 294-N19) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelles) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403618> zu finden.

© 2014 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

antwortlich für die Elektronenakzeptoreigenschaften dieser Materialien.<sup>[25]</sup> Eben diese Eigenschaft wird im Küpfefärbe-  
prozess, der seit mehreren tausend Jahren bekannt ist, ge-  
nutzt. In diesem Prozess werden unlösliche Pigmente zu einer  
waserlöslichen, anionischen Farbe reduziert, die dann in  
Gewebe eindringen kann. Zudem sind QNCs als stabile  
Halbleitermaterialien bekannt.<sup>[26]</sup>

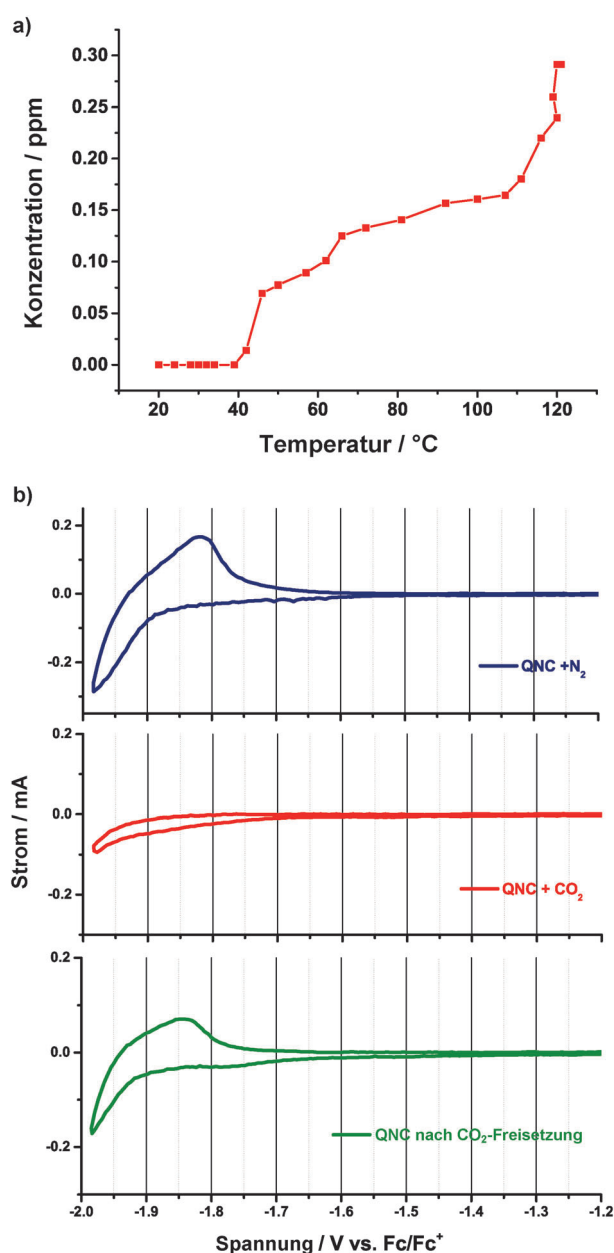
QNC-Filme von 100 nm Dicke wurden auf mit Indium-  
zinnoxid (ITO) beschichteten Glaträgern aufgebracht und in  
Acetonitril-Lösung elektrochemisch reduziert. Durch das  
Einleiten von CO<sub>2</sub>-Gas in die Lösung erfolgt eine Reaktion  
mit dem QNC-Pigment. Dies läuft unter der Bildung eines  
QNC-Carbonat-Anions mit Tetrabutylammonium als Gegen-  
ion ab (Abbildung 1 a). In Abbildung 1 b wird, angelehnt an  
die hier diskutierten Experimente, ein Mechanismus für die  
Reaktion vorgeschlagen.



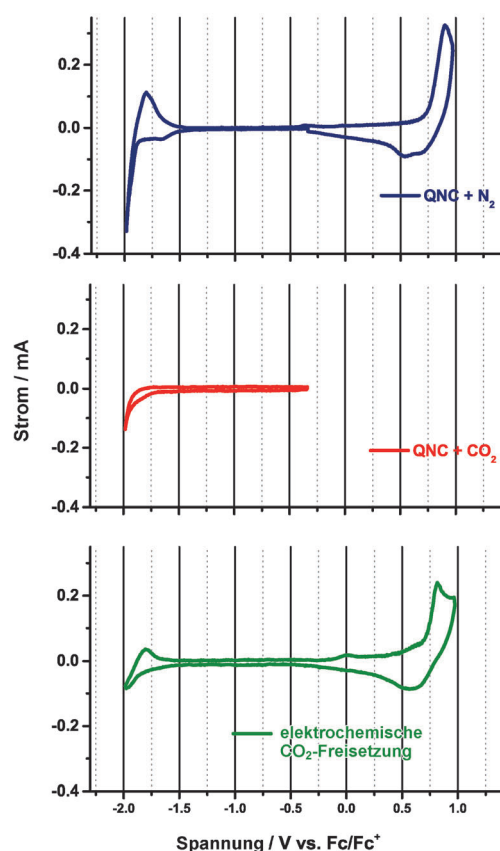
**Abbildung 1.** a) Elektrochemische Bildung des QNC-Dicarbonatsalzes.  
b) Vorgeschlagener Mechanismus für die elektrochemische Speiche-  
rung und Freisetzung von CO<sub>2</sub> unter Verwendung des QNC-Pigments.  
Im Film bildet sich Carbonatsalz, das durch Wasserstoffbrücken stabi-  
liert wird.

CO<sub>2</sub>-beladene QNC-Filme sind unter Umgebungsbedin-  
gung über mehrere Stunden stabil. Das gespeicherte CO<sub>2</sub>  
kann entweder durch elektrochemische Oxidation oder durch  
Erhitzen wieder freigesetzt werden. Um die Mengen an ge-  
speichertem und freigesetztem CO<sub>2</sub> zu quantifizieren, wurden  
Fourier-Transformations-Infrarot (FT-IR)-Messungen durch-  
geführt. Dabei wurde ermittelt, dass bis zu 20 Gew.-% CO<sub>2</sub>  
(20 g CO<sub>2</sub>/100 g QNC) eingelagert wurden, entsprechend  
2.28 mmol g<sup>-1</sup> im thermischen und 4.61 mmol g<sup>-1</sup> im elektro-  
chemischen Fall. Hierbei wird alleine das Gewicht des CO<sub>2</sub>-  
speichernden Chinacridonfilms ohne Glaträger und Elek-  
troden berücksichtigt. Vor allem im Fall der elektrochemi-  
schen CO<sub>2</sub>-Freisetzung sind die erreichten Mengen höher als  
in den meisten früheren Publikationen berichtet<sup>[8,11–13]</sup> und  
sind vergleichbar mit Werten, die durch Aktivierung bei  
hohen Temperaturen und unter hohen Drücken erreicht  
werden.<sup>[10,14,27]</sup> Der etablierte Amin-basierte Speicherprozes-  
ses ermöglicht zum Vergleich Kapazitäten von ca. 8 mmol g<sup>-1</sup>

CO<sub>2</sub>.<sup>[28]</sup> Allerdings sind die industriell verwendeten Mono-  
ethanolamin-Systeme aufgrund der hohen Temperaturen, die  
für die Lösungsmittelregeneration nötig sind, energetisch in-  
effizient. Die hier demonstrierte Methode benötigt in etwa  
den gleichen Energieeintrag, vermeidet aber hohe Tempera-  
turen: CO<sub>2</sub> kann durch Erhitzen ab einer Temperatur von  
etwa 40 °C freigesetzt werden (Abbildung 2 a). Des Weiteren  
ist eine Freisetzung durch Oxidation bei einem Überpotential  
von ca. 10 mV vs. Fc/Fc<sup>+</sup> (Abbildung 3) möglich. Diese Pro-  
zesse sind reversibel, und die QNC-Filme können für min-  
destens 5 Durchläufe wiederverwendet werden. Die Wieder-



**Abbildung 2.** a) Menge an freigesetztem CO<sub>2</sub> bei Temperaturerhöhung  
(Decarboxylierung). b) Cyclovoltammogramm eines QNC-Films in  
einem N<sub>2</sub>-gespülten System (blau) sowie in einem CO<sub>2</sub>-gesättigten  
System mit einhergehender Bildung des Carbonatsalzes (rot) und  
anschließender Freisetzung des CO<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> (grün).



**Abbildung 3.** Cyclovoltammogramme des QNC-Films nach der elektrochemischen Speicherung bzw. Freisetzung von  $\text{CO}_2$ .

verwendung ist dadurch limitiert, dass sich der Film im Elektrolyten nach einer gewissen Betriebszeit auflöst.

Für die  $\text{CO}_2$ -Speicherung wurde eine Drei-Elektroden-Zelle, bestehend aus Arbeitselektrode (ITO/QNC), Gegenelektrode (Pt-Folie) und Referenzelektrode (Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode, gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  kalibriert) verwendet. Die Zelle wurde zuerst mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die QNC-beschichtete ITO-Elektrode in die Lösung eingetaucht. Cyclovoltammogramme wurden nach dem Spülen der Lösung mit  $\text{N}_2$  bzw. mit  $\text{CO}_2$  aufgenommen. Nach dem Spülen mit  $\text{CO}_2$  konnte eine Verringerung des charakteristischen Reduktionspeaks von QNC bei  $-1820\text{ mV}$  beobachtet werden (Abbildung 2b). Diese Entwicklung wurde mit der Bildung eines QNC-Carbonatsalzes interpretiert (Abbildung 1b). Um die effiziente Aufnahme von  $\text{CO}_2$  im Film zu überprüfen, wurde die Elektrode der Zelle entnommen und mit Acetonitril gespült, um eventuelle Salzrückstände zu entfernen. Anschließend wurde die Elektrode in einen abgeschlossenen, gasdichten Behälter mit Silikonseptum gegeben. Der Behälter wurde mit einer FT-IR-Gaszelle verbunden und mithilfe einer Heizplatte erhitzt. Die Temperatur wurde schrittweise auf  $120^\circ\text{C}$  erhöht, wodurch eine Decarboxylierung erreicht wurde und der dadurch resultierende Anstieg an  $\text{CO}_2$  in der FT-IR-Absorption beobachtet werden konnte (Abbildung 2a).

Für die Bestimmung der Konzentration an freigesetztem  $\text{CO}_2$  wurde die Peakfläche des charakteristischen  $\text{CO}_2$ -Peaks

bei  $2350\text{ cm}^{-1}$  aus der FT-IR-Analyse herangezogen und zu  $0.3\text{ ppm}$  bestimmt. Um die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  zu validieren, wurde die Elektrode nach dem Erhitzen erneut mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Der zuvor verringerte charakteristische Reduktionspeak von QNC war weitestgehend wieder ausgeprägt sichtbar, und die ursprüngliche elektrochemische Aktivität des QNC war wiederhergestellt (grüne Kurve, Abbildung 2b). Zum Vergleich wurde dieses Experiment ohne Erhitzen der Elektrode durchgeführt, und es wurde keine signifikante  $\text{CO}_2$ -Freisetzung beobachtet. Demnach kann für das Chinacridon- $\text{CO}_2$ -Addukt eine relativ hohe Stabilität angenommen werden. Zudem führte auch das Erhitzen eines in  $\text{CO}_2$  gelagerten Chinacridonfilms zu keiner  $\text{CO}_2$ -Speicherung bzw. -Freisetzung. Dies lässt auf die Notwendigkeit einer elektrochemischen Reduktion für die Reaktion von QNC mit  $\text{CO}_2$  schließen.

Nach Reduktion und Speicherung von  $\text{CO}_2$  konnte dieses ebenso durch elektrochemische Oxidation des Films wieder freigesetzt werden. Dazu wurden Cyclovoltammogramme des elektrochemischen Systems in einem gasdichten Behälter in einem Bereich von  $-1990\text{ mV}$  bis  $1010\text{ mV}$  (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) aufgenommen (Abbildung 3, blaue Kurve). Die Cyclovoltammogramme zeigen die charakteristischen Reduktions- und Oxidationspeaks von QNC. Der abgedichtete Behälter wurde  $20\text{ min}$  mit  $\text{CO}_2$  gespült, und QNC wurde für den  $\text{CO}_2$ -Einfang reduziert (Abbildung 3, rote Kurve, Speicherung des  $\text{CO}_2$ ). Das System wurde danach mit  $\text{N}_2$  gespült, um nicht gespeichertes  $\text{CO}_2$  aus dem Vorexperiment auszuschließen. Anschließend wurde erneut mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert. Bei Scans von  $0\text{ mV}$  in Richtung positiverer Potentiale konnte, zusätzlich zur charakteristischen Oxidation von QNC, ein neuer Peak mit einem Onset von etwa  $10\text{ mV}$  (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) beobachtet werden (Abbildung 3, grüne Kurve). Mittels einer gasdichten Spritze wurde aus dem Kopfraum des Behälters eine Gasprobe entnommen und in die Gaszelle des FT-IR injiziert. Diese Messung bestätigte die Freisetzung von vorher gespeichertem  $\text{CO}_2$  mittels elektrochemischer Oxidation, welche bei einem Potential von etwa  $10\text{ mV}$  einsetzt. Cyclovoltammogramme vor, während und nach der  $\text{CO}_2$ -Speicherung sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Menge an freigesetztem  $\text{CO}_2$  durch elektrochemische Oxidation wurde zu  $2\text{ ppm}$  bestimmt.

Für beide Arten der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung – der thermischen sowie auch der elektrochemischen – wurde das molare Verhältnis zwischen QNC und freigesetztem  $\text{CO}_2$  berechnet. Die Stoffmenge an QNC im Film wurde über die Abmessungen des aufgetragenen Films berechnet (Breite  $0.9\text{ cm}$ , Länge  $3\text{ cm}$ , Höhe  $1 \times 10^{-5}\text{ cm}$ ) und ergab  $1.35 \times 10^{-7}\text{ mol}$ . Im Fall der thermischen Freisetzung wurden  $9.60 \times 10^{-8}\text{ mol}$  an freigesetztem  $\text{CO}_2$  bestimmt. Im Vergleich dazu wurden für die elektrochemische Freisetzung  $1.94 \times 10^{-7}\text{ mol}$  erreicht. Die dazugehörigen molaren Verhältnisse wurden mit  $0.70$  für die thermische Speicherung und mit  $1.43$  für die elektrochemische Speicherung berechnet. Diese Werte zeigen, dass die elektrochemische Methode für die Freisetzung effektiver ist als die thermische.

Dennoch kann keine Stöchiometrie für diese Reaktion bestimmt werden, da die Anzahl der Carbonat-Moleküle, welche am QNC-Molekül angehängt werden, nicht eindeutig



bestimmt werden kann. Weiters wird angenommen, dass diese Reaktion eher an der Oberfläche des Films abläuft. Basierend auf dem 1.43:1-Verhältnis aus der elektrochemischen Freisetzung sowie der vermuteten Bildung einer Dienolatstruktur im QNC-Molekül<sup>[25]</sup> sind zwei Carbonatgruppen pro QNC-Molekül wahrscheinlich. Für die Carbonylfamilie der Farben und Pigmente sind elektrochemische Reduktionen aufgrund der Elektronakzeptoreigenschaften der konjugierten Segmente charakteristisch. Ähnlich zu den Indigoid- und Anthrachinon-Küpefarben<sup>[24]</sup> bildet auch QNC durch eine Zwei-Elektronen-Reduktion Dienolatstrukturen.<sup>[25]</sup> Für diesen Prozess wird die Reaktion von einem Enolat mit je einem CO<sub>2</sub>-Molekül vorgeschlagen, wodurch eine Dicarbonatstruktur gebildet wird, welche sehr wahrscheinlich durch umfangreiche Wasserstoffbrücken des QNC in der festen Phase stabilisiert wird. Die endgültige Form des Dicarbonat-QNC ist zweifach negativ geladen. Zwei Tetra-butylammonium-Ionen dienen als Gegenionen. Die Bildung eines solchen Salzes erklärt das Verschwinden des kathodischen Verhaltens des QNC bei der elektrochemischen Reduktion in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Dieser Mechanismus wurde bereits von Wrighton und Mizen für die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Chinon vorgeschlagen.<sup>[22]</sup>

Ein Nachteil bei der Verwendung von Küpefarben ist deren hohe Löslichkeit in ihrer reduzierten Form. Aus diesem Grund wird bei wiederholter Durchführung von Speicherung und Freisetzung von CO<sub>2</sub> der Chinacridonfilm abgelöst. In einem Stabilitätstest mit 15 Wiederholungen wurde beobachtet, dass mit jeder Wiederholung die Menge an freigesetztem CO<sub>2</sub> abnahm. Der höchste Wert für die Menge an freigesetztem CO<sub>2</sub> wird für die allererste Durchführung gemessen. Nach der 15. Wiederholung sinkt der Wert unter die Nachweisgrenze.

Um den Einfluss von Wasser zu bestimmen, wurden zudem Experimente in wässrigen Elektrolyten durchgeführt. Da die benötigten Potentiale für die Reduktion von Chinacridon außerhalb des elektrochemischen Fensters des wässrigen Elektrolyten liegen, wurde der Prozess durch die H<sub>2</sub>-Entwicklung überlagert.

Die direkte elektrochemische Speicherung von CO<sub>2</sub> ist ein Prozess mit geringem Energieeintrag bei niedrigen Temperaturen. Die Kombination aus milden Reaktionsbedingungen und einem ungiftigen, günstigen Industriepigment stellt eine vielversprechende Lösung für die CO<sub>2</sub>-Speicherung und -Freisetzung dar. Um das Problem der Auflösung des reduzierten QNC im Elektrolyten zu umgehen, wird derzeit intensiv an der Verwendung von polymerisierten Küpefarben geforscht. Ziel ist ein stabiles elektrochemisches System und die Verwendung eines wässrigen Elektrolyten.

Eingegangen am 23. März 2014

Online veröffentlicht am 21. Mai 2014

**Stichwörter:** Elektrochemie · Kohlendioxidspeicherung · Küpefarben · Organische Pigmente

- [1] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6194–6219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.
- [2] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [3] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1990–2012.
- [4] R. Ziessel, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1065–1084.
- [5] G. Seshadri, C. Lin, A. B. Bocarsly, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 145–150.
- [6] E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539–11551.
- [7] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692–2696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [8] L.-Y. Meng, S.-J. Park, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *352*, 498–503.
- [9] A. K. Mishra, S. Ramaprabhu, *AIP Adv.* **2011**, *1*, 032152.
- [10] V. Presser, J. McDonough, S.-H. Yeon, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3059–3066.
- [11] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *366*, 147–154.
- [12] T. C. Drage, A. Arenillas, K. M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C. E. Snape, *Fuel* **2007**, *86*, 22–31.
- [13] C. Pevida, T. C. Drage, C. E. Snape, *Carbon* **2008**, *46*, 1464–1474.
- [14] G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, G.-H. Wang, W.-P. Zhang, T. Zhang, A.-Q. Wang, F. Schüth, H.-J. Bongard, A.-H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11378–11388.
- [15] A. M. Appel, R. Newell, D. L. DuBois, M. Rakowski DuBois, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3046–3056.
- [16] M. C. Stern, F. Simeon, H. Herzog, T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2505–2517.
- [17] N. L. Weinberg, K. A. Hoffmann, T. B. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2271–2274.
- [18] J. Harada, Y. Sakakibara, A. Kunai, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 611–612.
- [19] D. L. DuBois, A. Miedaner, W. Bell, J. C. Smart in *Electrochem. Electroanal. React. Carbon Dioxide* (Hrsg.: B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard), Elsevier, New York, **1993**, S. 94–117.
- [20] P. Scovazzo, J. Poshusta, D. DuBois, C. Koval, R. Noble, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D91.
- [21] W. L. Bell, A. Miedaner, J. C. Smart, D. L. DuBois, *SAE Tech. Papers* 881078 **1988**.
- [22] M. B. Mizen, M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 941–946.
- [23] M. C. Stern, F. Simeon, T. Hammer, H. Landes, H. J. Herzog, T. A. Hatton, *Energy Procedia* **2011**, *4*, 860–867.
- [24] H. Zollinger, *Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [25] S. S. Labana, L. L. Labana, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 1–18.
- [26] E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, M. Kaltenbrunner, J. Gasiotowski, M. S. White, U. Monkowius, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, T. Sekitani, et al., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1563–1569.
- [27] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, A. B. Fuertes, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2781–2787.
- [28] T. Supap, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, C. Saiwan, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2009**, *3*, 133–142.