

Direkte elektrochemische Speicherung und Freisetzung von Kohlenstoffdioxid unter der Verwendung eines Industriepigments: Chinacridon**

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

Abstract: Die Speicherung, Abtrennung und Nutzung von Kohlenstoffdioxid ist ein aktuelles und intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. In dieser Studie wird die kontrollierte Speicherung und Freisetzung von CO₂ 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 CO₂ kann durch elektrochemische Oxidation wieder freigesetzt werden. Die Menge an gebundenem CO₂ wurde durch FT-IR-Spektroskopie quantifiziert. Die ermittelte Kapazität von 4.61 mmol CO₂/g Chinacridon bei Raumtemperatur gehört zu den höchsten Werten für elektrochemische CO₂-Aufnahmen. Zum Vergleich bietet der industriell verwendete Amin-Prozess eine Aufnahmekapazität von etwa 8 mmol g⁻¹.

Der durch CO₂-Emissionen verursachte Klimawandel und die damit einhergehenden Probleme habe eine intensive Forschung in diesem Bereich ausgelöst.^[1] Vorhandene Technologien beinhalten die CO₂-Speicherung und -Lagerung oder die chemische Reduktion von CO₂ zu Kohlenwasserstoffen wie Ameisensäure,^[2] Kohlenmonoxid,^[3,4] Methanol^[5,6] und Methan.^[7] 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 CO₂ vom restlichen Abgas separiert und gespeichert wird. Als Speicherreagentien werden wässrige alkalische Lösungsmittel oder verschiedene Amine verwendet. Nach der Speicherung wird das mit CO₂ angereicherte Lösungsmittel in einen weiteren Behälter gepumpt, wo die Freisetzung des CO₂ 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 Luftschatdstoffe dar.^[1] Als mögliche Alternativen wurden daher verschiedene Kohlenstoff-basierte Feststoffe wie z.B. graphithaltige Materialien^[8–11] und mikroporöse Polymermaterialien^[12–14] untersucht. Appel et al.^[15] stellten eine Methode für die Speicherung und Freisetzung von CO₂ mithilfe von Cu/Cu²⁺-Komplexen vor. Weiters wurde diese Technik durch einen Amin-unterstützten elektrochemischen Prozess erweitert, der einen Betrieb bei niedrigen Temperaturen ermöglicht.^[16] Diese Herangehensweise basiert auf der elektrochemischen Regenerierung von freien Aminen über den Cu/Cu²⁺-Redoxprozess.

Ansätze zur direkten elektrochemischen CO₂-Speicherung durch das Nutzen von Redoxeigenschaften molekularer Materialien sind hingegen gänzlich unerforscht. Aus der Literatur sind wenige Beispiele für redoxaktive organische Moleküle bekannt, die mit CO₂ reagieren. Die Gruppe von Reddy beschrieb 1971 die Reaktion von Benzalanilin mit CO₂ bei 140°C zu 1- α -Phenylphenylglycin.^[17] 1984 berichteten Sasaki et al. über die elektrochemische Carboxylierung von α,β -ungesättigte Ketonen mit CO₂.^[18] Die Gruppe von Dubois präsentierte die mögliche Anwendung von elektroaktiven CO₂-Trägern für die Speicherung von CO₂ in der Raumfahrtforschung.^[19–21] Wrighton und Mizen untersuchten ähnliche Chinonstrukturen und zeigten die reduktive Addition von CO₂ zum chemisch reduzierten 9,10-Phenanthrenchinon unter der Bildung eines Biscarbonat-Dianions.^[22] Stern et al. führten Berechnungen an 1,4-Benzochinonstrukturen durch, die den von Wrighton und Mizen vorgestellten Mechanismus stützten.^[23]

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 CO₂-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 CO₂ mit bemerkenswerten Effizienzen geeignet ist. Chinacridone gehören zur umfangreichen Familie der Carbonylfarben und -pigmente.^[24,25] 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 Energieumwandlung 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.^[25] Eben diese Eigenschaft wird im Küpfärbeprozess, der seit mehreren tausend Jahren bekannt ist, genutzt. 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.^[26]

QNC-Filme von 100 nm Dicke wurden auf mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glasträgern aufgebracht und in Acetonitril-Lösung elektrochemisch reduziert. Durch das Einleiten von CO₂-Gas in die Lösung erfolgt eine Reaktion mit dem QNC-Pigment. Dies läuft unter der Bildung eines QNC-Carbonat-Anions mit Tetrabutylammonium als Gegenion ab (Abbildung 1 a). In Abbildung 1 b wird, angelehnt an die hier diskutierten Experimente, ein Mechanismus für die Reaktion vorgeschlagen.

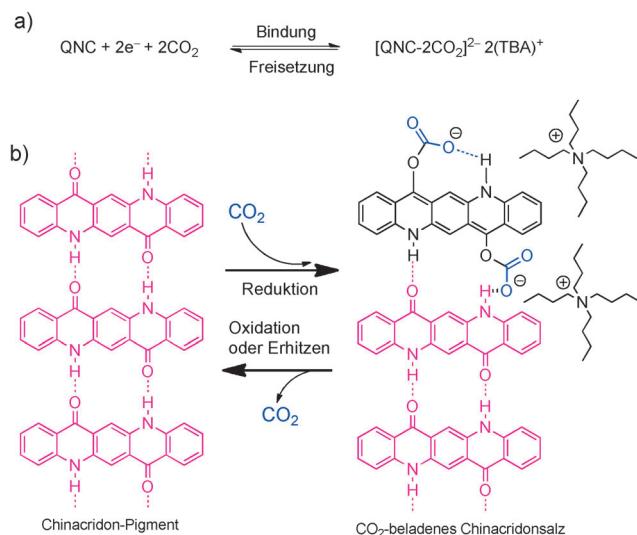


Abbildung 1. a) Elektrochemische Bildung des QNC-Dicarbonatsalzes. b) Vorgeschlagener Mechanismus für die elektrochemische Speicherung und Freisetzung von CO₂ unter Verwendung des QNC-Pigments. Im Film bildet sich Carbonatsalz, das durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird.

CO₂-beladene QNC-Filme sind unter Umgebungsbedingung über mehrere Stunden stabil. Das gespeicherte CO₂ kann entweder durch elektrochemische Oxidation oder durch Erhitzen wieder freigesetzt werden. Um die Mengen an gespeichertem und freigesetztem CO₂ zu quantifizieren, wurden Fourier-Transformations-Infrarot(FT-IR)-Messungen durchgeführt. Dabei wurde ermittelt, dass bis zu 20 Gew.-% CO₂ (20 g CO₂/100 g QNC) eingelagert wurden, entsprechend 2.28 mmol g⁻¹ im thermischen und 4.61 mmol g⁻¹ im elektrochemischen Fall. Hierbei wird alleine das Gewicht des CO₂-speichernden Chinacridonfilms ohne Glasträger und Elektroden berücksichtigt. Vor allem im Fall der elektrochemischen CO₂-Freisetzung sind die erreichten Mengen höher als in den meisten früheren Publikationen berichtet^[8,11–13] und sind vergleichbar mit Werten, die durch Aktivierung bei hohen Temperaturen und unter hohen Drücken erreicht werden.^[10,14,27] Der etablierte Amin-basierte Speicherprozess ermöglicht zum Vergleich Kapazitäten von ca. 8 mmol g⁻¹

CO₂.^[28] Allerdings sind die industriell verwendeten Monoethanolamin-Systeme aufgrund der hohen Temperaturen, die für die Lösungsmittelregeneration nötig sind, energetisch ineffizient. Die hier demonstrierte Methode benötigt in etwa den gleichen Energieeintrag, vermeidet aber hohe Temperaturen: CO₂ kann durch Erhitzen ab einer Temperatur von etwa 40°C freigesetzt werden (Abbildung 2a). Des Weiteren ist eine Freisetzung durch Oxidation bei einem Überpotential von ca. 10 mV vs. Fc/Fc⁺ (Abbildung 3) möglich. Diese Prozesse sind reversibel, und die QNC-Filme können für mindestens 5 Durchläufe wiederverwendet werden. Die Wieder-

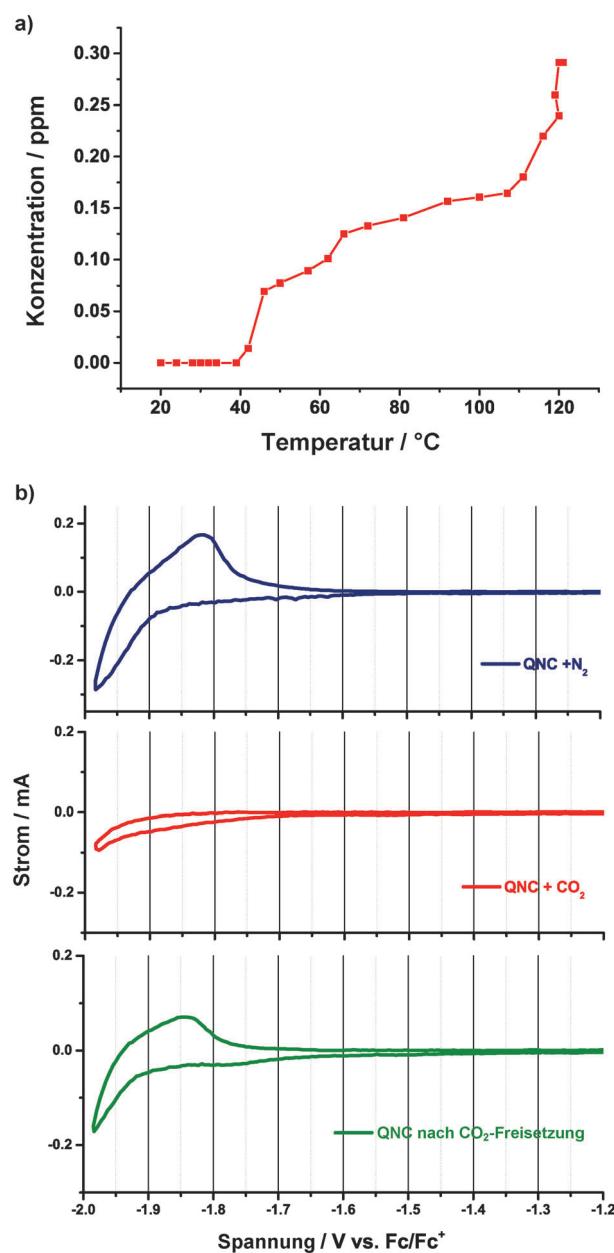


Abbildung 2. a) Menge an freigesetztem CO₂ bei Temperaturerhöhung (Decarboxylierung). b) Cyclovoltammogramm eines QNC-Films in einem N₂-gespülten System (blau) sowie in einem CO₂-gesättigten System mit einhergehender Bildung des Carbonatsalzes (rot) und anschließender Freisetzung des CO₂ unter N₂ (grün).

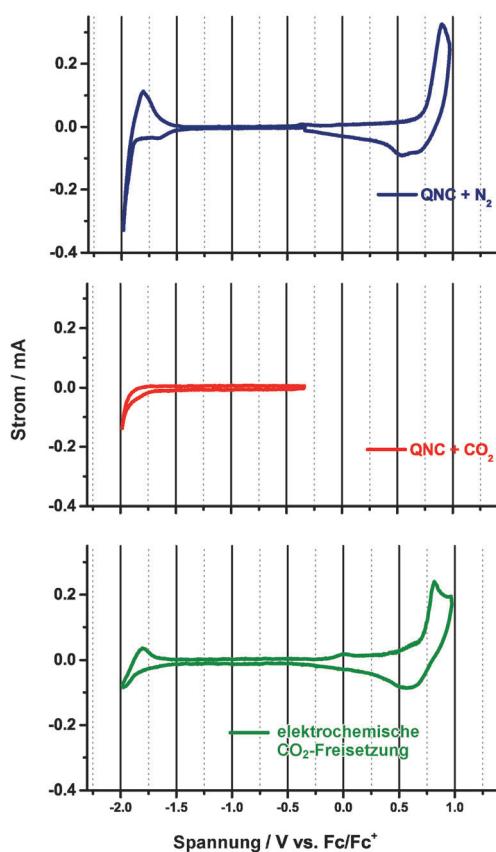


Abbildung 3. Cyclovoltammogramme des QNC-Films nach der elektrochemischen Speicherung bzw. Freisetzung von CO_2 .

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

Für die CO_2 -Speicherung wurde eine Drei-Elektroden-Zelle, bestehend aus Arbeitselektrode (ITO/QNC), Gegen-elektrode (Pt-Folie) und Referenzelektrode (Ag/AgCl -Pseudoreferenzelektrode, gegen Fc/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 N_2 bzw. mit CO_2 aufgenommen. Nach dem Spülen mit CO_2 konnte eine Verringerung des charakteristischen Reduktionspeaks von QNC bei -1820 mV beobachtet werden (Abbildung 2b). Diese Entwicklung wurde mit der Bildung eines QNC-Carbonatsalzes interpretiert (Abbildung 1b). Um die effiziente Aufnahme von 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°C erhöht, wodurch eine Decarboxylierung erreicht wurde und der dadurch resultierende Anstieg an CO_2 in der FT-IR-Absorption beobachtet werden konnte (Abbildung 2a).

Für die Bestimmung der Konzentration an freigesetztem CO_2 wurde die Peakfläche des charakteristischen CO_2 -Peaks

bei 2350 cm^{-1} aus der FT-IR-Analyse herangezogen und zu 0.3 ppm bestimmt. Um die Freisetzung von 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 CO_2 -Freisetzung beobachtet. Demnach kann für das Chinacridon- CO_2 -Addukt eine relativ hohe Stabilität angenommen werden. Zudem führte auch das Erhitzen eines in CO_2 gelagerten Chinacridonfilms zu keiner CO_2 -Speicherung bzw. -Freisetzung. Dies lässt auf die Notwendigkeit einer elektrochemischen Reduktion für die Reaktion von QNC mit CO_2 schließen.

Nach Reduktion und Speicherung von 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 mV bis 1010 mV (gegen Fc/Fc^+) aufgenommen (Abbildung 3, blaue Kurve). Die Cyclovoltammogramme zeigen die charakteristischen Reduktions- und Oxidationspeaks von QNC. Der abgedichtete Behälter wurde 20 min mit CO_2 gespült, und QNC wurde für den CO_2 -Einfang reduziert (Abbildung 3, rote Kurve, Speicherung des CO_2). Das System wurde danach mit N_2 gespült, um nicht gespeichertes CO_2 aus dem Vorexperiment auszuschließen. Anschließend wurde erneut mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert. Bei Scans von 0 mV in Richtung positiverer Potentiale konnte, zusätzlich zur charakteristischen Oxidation von QNC, ein neuer Peak mit einem Onset von etwa 10 mV (gegen Fc/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 CO_2 mittels elektrochemischer Oxidation, welche bei einem Potential von etwa 10 mV einsetzt. Cyclovoltammogramme vor, während und nach der CO_2 -Speicherung sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Menge an freigesetztem CO_2 durch elektrochemische Oxidation wurde zu 2 ppm bestimmt.

Für beide Arten der CO_2 -Freisetzung – der thermischen sowie auch der elektrochemischen – wurde das molare Verhältnis zwischen QNC und freigesetztem CO_2 berechnet. Die Stoffmenge an QNC im Film wurde über die Abmessungen des aufgebrachten Films berechnet (Breite 0.9 cm , Länge 3 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 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^[25] sind zwei Carbonatgruppen pro QNC-Molekül wahrscheinlich. Für die Carboxylfamilie der Farben und Pigmente sind elektrochemische Reduktionen aufgrund der Elektronakzeptoreigenschaften der konjugierten Segmente charakteristisch. Ähnlich zu den Indigo- und Anthrachinon-Küpefarben^[24] bildet auch QNC durch eine Zwei-Elektronen-Reduktion Dienolatstrukturen.^[25] Für diesen Prozess wird die Reaktion von einem Enolat mit je einem CO₂-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 Tetrabutylammonium-Ionen dienen als Gegenionen. Die Bildung eines solchen Salzes erklärt das Verschwinden des kathodischen Verhaltens des QNC bei der elektrochemischen Reduktion in CO₂-Atmosphäre. Dieser Mechanismus wurde bereits von Wrighton und Mizen für die Reaktion von CO₂ mit Chinon vorgeschlagen.^[22]

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 CO₂ der Chinacridonfilm abgelöst. In einem Stabilitätstest mit 15 Wiederholungen wurde beobachtet, dass mit jeder Wiederholung die Menge an freigesetztem CO₂ abnahm. Der höchste Wert für die Menge an freigesetztem CO₂ 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 H₂-Entwicklung überlagert.

Die direkte elektrochemische Speicherung von CO₂ 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 CO₂-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. Electrocatal. React. Carbon Dioxide* (Hrsg.: B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard), Elsevier, New York, **1993**, S. 94–117.
- [20] P. Scovazzo, J. Poschusta, 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. Glowacki, M. Irimia-Vladu, M. Kaltenbrunner, J. Gąsirowski, 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.