

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds (KLIEN) und Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK)

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

28.10.2025

Künstliche Photosynthese, katalysiert durch Plasmonik und ionische Flüssigkeiten, Plas-Ion-PhotoKat

Projektnummer: FO999888408 ...

Energieforschungsprogramm - 7. Ausschreibung

Ausschreibung	7. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/11/2021
Projektende	29/04/2025
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	42 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Johannes Kepler Universität, Institut für Angewandte Physik
AnsprechpartnerIn	Univ.Prof. Dr. Thomas A. Klar
Postadresse	Altenberger Straße 69, 4040 Linz
Telefon	0732 2468 9400
Fax	...
E-mail	thomas.klar@jku.at
Website	https://www.jku.at/en/institute-of-applied-physics/

Künstliche Photosynthese, katalysiert durch Plasmonik und ionische Flüssigkeiten

Plas-Ion-PhotoKat

AutorInnen:

Markus Damm, Roland Kalb, Thomas Klar, Felix Mayr, Martina Muck, Serdar Sariciftci,
Markus Scharber, Sigrid Wolf

...

1 Inhaltsverzeichnis

Es muss ein Inhaltsverzeichnis mindestens auf Überschriftenebene 1 mit Seitenangabe erstellt werden!

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	6
3	Inhaltliche Darstellung	10
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	34
5	Ausblick und Empfehlungen	35
6	Literaturverzeichnis	35
7	Anhang	35
8	Kontakt Daten	36

Energieforschungsprogramm - 7. Ausschreibung

Ein publizierbarer Endbericht sollte folgende Struktur (Index) besitzen und mindestens 15 Seiten/maximal 50 Seiten (inklusive Deckblatt, Inhalts-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis, exklusive Anhänge) haben.

Der Umfang des publizierbaren Endberichts von F&E-Dienstleistungen soll mindestens 50 Seiten/maximal 150 Seiten (inklusive Deckblatt, Inhalts-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis, exklusive Anhänge) betragen besteht aus **mindestens 25 Seiten**.

Die unten angeführte **Darstellung ist eine Mindestanforderung** und kann bei Bedarf erweitert werden. Vorrangiges Ziel der publizierbaren Berichte ist die Darstellung der wesentlichen Projektergebnisse.

Textformat

- Papierformat: A4 Hochformat
- Linker und rechter Rand: 2,5 cm
- Schriftformatierung: Arial, 11 Punkt, Zeilenabstand 1,3-fach
- Schriftformatierung für Tabellen: Arial, 10 Punkt
- Fußzeile: Seitennummerierung
- Definition der Überschriften bis zur 3. Ebene
 - Überschrift 1:
Schriftformat: Arial, 16 Punkt und Fett
Absatzformat: Abstand vor: 24 Punkt, Abstand nach: 12 Punkt
 - Überschrift 2:
Schriftformat: Arial, 14 Punkt und Fett
Absatzformat: Abstand vor: 24 Punkt, Abstand nach: 12 Punkt
 - Überschrift 3:
Schriftformat: Arial, 11 Punkt und Fett
Absatzformat: Abstand vor: 12 Punkt, Abstand nach: 6 Punkt

2 Einleitung

2.1 Hintergrund

Die Verfügbarkeit erneuerbarer Energie unterliegt starken jahres- und tageszeitlichen Schwankungen. Eine Zwischenspeicherung von Stromspitzen ist aufwändig und aufgrund der Eingriffe in die Natur (z.B. Pumpspeicher) ökologisch nicht unbedenklich. Batterien sind schwer, was deren Energie- und Umweltbilanz im Verkehrssektor beeinträchtigt, und deren Einsatz zum Antrieb von Flugzeugen ausschließt. Abhilfe schaffen könnte die Speicherung in gasförmigen oder flüssigen Energieträgern, insbesondere durch die Reduktion von CO₂ zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder flüssigen Alkoholen. Diese können nicht nur als leicht lagerbare Energiespeicher hoher Dichte fungieren (bei späterer Rücküberführung in elektrische Energie), sondern können auch direkt als Energiequelle für die etablierten Technologien von Heizsystemen, Verbrennungsmotoren oder Triebwerken dienen. Damit können diese bewährten und hochentwickelten Technologien weiterverwendet werden, unter Einhaltung der CO₂-Neutralität. Im Gegensatz zu anderen Solar-to-Fuel Methoden, bei denen oft auf die Erzeugung molekularen Wasserstoffs abgezielt wird, stellt die solargetriebene, unmittelbare Synthese von Methan, Ethan etc. zudem eine für die chemische Industrie interessante, weil saubere und CO₂-neutrale Rohstoffquelle, dar.

Eine Erzeugung von Alkanen und Alkoholen unmittelbar aus der Reduktion von CO₂ (bei gleichzeitiger Oxidation von Wasser) hat gegenüber einem zweistufigen Prozess einer hochgradig endothermen Erzeugung von H₂ mit anschließender exothermer Methanisierung (Sabatier Prozess) den großen Vorteil, dass der endotherme Schritt geringer ausfällt. Ein weiterer Vorteil der unmittelbaren „grünen“ Alkansynthese gegenüber der H₂-Erzeugung ist, dass Alkane direkt in das bestehende Gasleitungs- und Speichersystem eingespeist werden können, während das für H₂ nur bis zu einem Anteil von wenigen Prozent erlaubt, und technisch möglich ist.

Im Forschungsvorhaben Plas-Ion-Photokat ging es deshalb um die photosynthetische Herstellung kleiner C-Gase (Methan, Ethan, Ethen, Propan etc.) und gegebenenfalls derer Alkohole. Exemplarisch angeführt sei die photochemische Methansynthese:



Diese Reaktion benötigt Katalysatoren, die sie einerseits überhaupt erst ermöglichen und die andererseits gegenüber den Konkurrenzprodukten H₂ und CO für eine ausreichende Spezifität hin zu hochhydrogenierten Produkten sicherstellen. Hierbei gab es in jüngster Vergangenheit etliche Berichte, dass durch eine heterogene Photokatalyse mit Gold-Nanopartikeln,¹ gleichzeitig mit einer homogenen Katalyse durch eine ionische Flüssigkeit,² CO₂ selektiv zu Methan, Ethan, Ethen und Propan reduziert werden kann und dabei so gut wie kein CO und nur wenig H₂ entstehe.^{3, 4} Durch Aufkonzentration der Strahlung von einer zu 15 Sonnen könne sogar die Zusammensetzung des Alkangemisches beeinflusst werden.⁵ So vielversprechend diese ersten Berichte aus der Gruppe um Prashant Jain auch sind, müssen vor einer Umsetzung in ein technisches Verfahren noch grundlegende Probleme gelöst werden. Insbesondere muss auf Seiten der ionischen Flüssigkeit ein Anion gefunden werden, bei dem keine Gefahr einer hydrolytischen Freisetzung von hochgiftigem Fluorwasserstoff besteht und andererseits muss auf Seiten

der metallisch-plasmonischen Nanostrukturen untersucht werden, inwieweit das teure Gold durch kostengünstigere Metalle wie zum Beispiel Kupfer ersetzt werden kann während dennoch eine hohe Selektivität gewährleistet bleibt.

Zur Lösung dieser Kernprobleme fanden sich nun in Österreich drei Projektpartner, die zusammen über alle nötigen Kompetenzen verfügen. Die proionic GmbH ist ein forschungsgetriebener Pionier, gleichzeitig aber auch ein global führender Hersteller von ionischen Flüssigkeiten höchster Güte und Reinheit. Das Institut für Angewandte Physik (IAP) an der Johannes Kepler Universität (JKU) Linz ist führend in der Herstellung, Anwendung, und optischen Spektroskopie von plasmonischen Nanostrukturen, und das Linzer Institut für Organische Solarzellen (LIOS) an der JKU besitzt eine weltweit hoch beachtete Kompetenz in der Solarenergieforschung. Zusammen vereinen die drei Partner das Wissen, um die notwendigen Fragestellungen anzugehen. Die Synergie spiegelt sich auch im Kürzel dieses Projekts wider: Plas-Ion-PhotoKat.

2.2 Aufgabenstellung

Das grundsätzliche Ziel des Projektes war zu eruieren, in wie weit eine selektive photokatalytische Umsetzung von Wasser und Kohlendioxid zu Alkanen so weit verbessert werden kann, dass sie ohne ökologisch bedenkliche Katalysatoren (BF_4^- und Nanopartikel) wirtschaftlich darstellbar ist (Alternativen zu Gold). Dabei wurden folgende Detailfragen angegangen:

- Kann bei den ionischen Flüssigkeiten auf BF_4^- als Anion (und damit die Entstehung von Flusssäure) verzichtet werden?
- Gibt es zum Kation 1-Ethyl-3-methylimidazol (EMIM^+) Alternativen mit noch besserer katalytischer Wirkung?
- Können die metallischen Nanopartikel durch leichter handhabbare makroskopische Strukturen mit nanostrukturierter Oberfläche ersetzt werden, wie etwa nanoporöse?
- Kann das teure und seltene Gold durch andere plasmonische Metalle ersetzt werden, wie zum Beispiel Kupfer?
- Kann die katalytische Effizienz und die Selektivität für bestimmte Produkte (CH_4 statt CO und H_2 , unter Umständen ein verbessertes C_2H_6 / CH_4 Verhältnis) durch Legierung der plasmonischen Metalle mit katalytischen Übergangsmetallen verbessert werden?
- Kann die Wasseroxidation, die derzeit als ratenlimitierender Schritt betrachtet wird,⁴ durch ein weiteres Übergangsmetall katalysiert werden, ohne dabei die CH_4/H_2 Selektivität zu verschlechtern?

2.3 Schwerpunkte des Projektes

Während über die grundlegende Realisierbarkeit einer CO_2 -Reduktion mithilfe einer gleichzeitigen Katalyse durch ionische Flüssigkeiten und metallische Nanostrukturen von der Arbeitsgruppe um P. Jain berichtet wurde, blieben dennoch viele naturwissenschaftlich-grundlegende und praktisch-technische Fragen offen. So blieb unverstanden, weshalb plasmonisch-metallische Nanostrukturen, trotz der extrem

kurzen Lebensdauern von Elektronen und Löchern in Metallen, Redoxreaktionen bewerkstelligen können. Im Falle größerer Metallstrukturen erreicht man vor allem mit Kupfer eine selektive Reduktion hin zu kleinen Kohlenwasserstoffgasen (statt zu CO bzw. einer Wasser-Reduktion zu H_2), während an Gold im Allgemeinen CO erzeugt wird. Demgegenüber hat sich bei Gold-Nanopartikeln aber gezeigt, dass sich hiermit selektiv Alkane erzeugen lassen, bei vernachlässigbarer Entwicklung von CO und H_2 .¹ Auf Seiten der ionischen Flüssigkeiten war zu bedenken, dass bis dato ausschließlich Tetrafluorborat (BF_4^-) als Anion in 5%-iger wässriger Lösung verwendet worden ist, was unmittelbar zur Erzeugung von Flusssäure führt,³ was für einen breiten Einsatz ungeeignet ist.

Hier sollte mehrfach auf Seiten der Materialforschung angesetzt werden. Es galt, ionische Flüssigkeiten ohne Fluor oder zumindest nur vollkommen hydrolysestabile, ungiftige ionische Flüssigkeiten zu verwenden. Auf Seiten der metallischen Nanostrukturen sollte untersucht werden, inwieweit sich das teure Gold durch billigere und leichter verfügbare, ebenfalls plasmonische Metalle ersetzen lässt. Für die Selektivität der Produkte (kleine C-Gase statt CO und H_2) sowie die Steigerung der elektrochemischen wie der direkten photochemischen Effizienz mussten geeignete Legierungen mit katalytischen Metallen gefunden werden. Mittels Metalle, wie zum Beispiel Pd und Pt, könnten auch CO_2 Reduktionen hin zu kurzen Alkoholen katalysiert werden.

2.4 Einordnung in das Programm

Mit den Zielen zur Optimierung der solargetriebenen Alkansynthese, direkt aus Kohlendioxid und Wasser (und damit ohne den Umweg über Synthesegas), passt das Projekt Plas-Ion-Photokat ideal zum Subthema 3.1 „Chemisch Speicher und Umwandlungstechnologien“ der 7. Ausschreibung des Energieforschungsprogramms des Klima- und Energiefonds. Die Optimierung umfasste hierbei folgende Aspekte:

1. Verfahrensoptimierung: Durch neue Kombinationen von plasmonischen und katalytischen Metallen sowie optimierter, alternativer ionischer Flüssigkeiten soll der Wirkungsgrad erhöht werden.
2. Rohstoffoptimierung: Durch Verwendung leichter verfügbarer Materialien (z.B. Kupfer statt Gold) soll eine wirtschaftliche Realisierung ermöglicht werden.
3. Ökologische Optimierung: Ersatz von bedenklichen Materialien wie Tetrafluorborat durch unbedenkliche Materialien.

Eine direkte Alkansynthese, ohne den Zwischenschritt über Synthesegas, hat auch das Potential einer verbesserten Energieeffizienz, da die Anzahl der Umwandlungsschritte reduziert wird, und führt auch zu einer Reduktion der Systemkomplexität und -kosten.

2.5 Verwendete Methoden

Zur Erreichung der Projektziele hat sich ein Team mit komplementären Expertisen und Methoden zusammengefunden, das sich wie kein anderes der Thematik einer photokatalytischen CO_2 -Reduktion

durch synergetische Verwendung von metallischen Nanostrukturen und ionischen Flüssigkeiten stellen konnte:

- Der Industriepartner proionic ist forschungsstark und zählt aufgrund des geschützten CBILS® Produktionsprozesses weltweit zu den führenden TOP-Unternehmen auf diesem Gebiet. Dieser Prozess erlaubt eine effiziente, sichere, halogen- und abfallfreie Herstellung von hochreinen ionischen Flüssigkeiten im Kilogramm- bis hin zum Tonnen-Maßstab. Die hauseigene Forschung und Entwicklung ist stets auf der Suche nach ionischen Flüssigkeiten für neue Anwendungsfelder, insbesondere dort, wo hochreine ionische Flüssigkeiten benötigt werden, wie zum Beispiel in der Katalyse, wo eine Vergiftung der Katalysatoren durch Verunreinigungen unbedingt vermieden werden muss, oder dem Einsatz als Elektrolyte in der Energiespeicherung (Supercaps, Batterien), wo bereits Spuren von Verunreinigungen die Energiespeicherdichte und Leistungsdichte erheblich verringern können.
- Der wissenschaftliche Partner LIOS besitzt weltweit hohes Ansehen im Bereich der Solarenergieforschung. Zudem stellt er im Konsortium die notwendigen Analysemethoden wie Gas- oder Ionenchromatographie, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und die elektrochemische Charakterisierung mittels zyklischer Voltammetrie.
- Das Institut für Angewandte Physik besitzt jahrzehntelange Erfahrung im Bereich plasmonisch-metallischer Nanostrukturen. Neuere Arbeiten schließen ein: die gleichzeitige optische und elektrochemische Untersuchung von Adsorptions- und Redoxprozessen an nanostrukturierten Goldoberflächen, die Untersuchung von nanoporösen Goldoberflächen, die Verwendung von bimetallischen (Au, Ag), sternförmigen Nanopartikeln in optoelektronischen Bauteilen, einschließlich organischer Solarzellen (zusammen mit Mitarbeitern des LIOS).

Mit dieser dreifachen Expertise wurde sichergestellt, dass die Forschungsarbeit erfolgreich durchgeführt werden konnte.

2.6 Aufbau der Arbeit

Das Projekt teilt sich entlang der komplementären Expertisen in drei Arbeitsbereiche, die jedoch aufs Engste miteinander verknüpft sind. Proionic synthetisiert neue ionische Flüssigkeiten und das IAP stellt neue katalytische und plasmonische Nanostrukturen her. Mit beidem bestimmt das LIOS chromatographisch die Reaktionsprodukte sowie die Faraday-Effizienzen und gibt Feedback für weitere Iterationen an die proionic und das IAP.

Im Einzelnen:

2.6.1 Ionische Flüssigkeiten

Zu Beginn wurde eine tiefgehende Literaturrecherche durchgeführt und mit vorhandenem Knowhow der proionic kombiniert, um erste potenzielle Kandidaten zu identifizieren. Für die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten wurden dann Synthese- und Aufreinigungsstrategien ausgewählt bzw. ggf. auch entwickelt. Danach wurden erste ionische Flüssigkeiten synthetisiert, qualitätsgesichert und zur Evaluierung ihrer

Performance für die geplante Anwendung nach Linz zur JKU geschickt, um dort erste Tests und Experimente durchzuführen. Nach Auswertung erster Daten wurden die getesteten Flüssigkeiten gemeinsam im Konsortium besprochen und über potenzielle Verbesserungen der ionischen Flüssigkeiten diskutiert. Im Anschluss daran wurden mögliche Modifikationen der Kationen bzw. Anionen der ionischen Flüssigkeiten sowie die Zugabe von Additiven diskutiert und erarbeitet ("rational Design"). In Iterationsschleifen wurden die optimierten Kandidaten wiederum hergestellt und qualitätsgesichert sowie von der JKU auf verbesserte Funktionalität im Prozess geprüft.

2.6.2 Nanostrukturierte plasmonische Katalysatoren

Ziel dieses Arbeitsbereiches war es, die nanostrukturierten plasmonischen Photokatalysatoren durch Legierung mit Übergangsmetallen zu verbessern, von schwer handhabbaren Nanopartikeln zu nanoporösen, aber insgesamt makroskopischen Metallstrukturen zu gelangen und das teure und seltene Gold durch Kupfer zu ersetzen. Da die plasmonischen Nanostrukturen nach optischer Anregung ambivalent sowohl die Rolle der oxidierenden Anode als auch die der reduzierenden Kathode übernehmen müssen, wurde versucht, für beide Reaktionen jeweils ein Metall zu finden, mit dem die oxidative bzw. die reduktive Halbreaktion verbessert werden kann. Katalytische Metalle wurden durch chemische oder elektrochemische Reduktion ihrer Salze auf Gold- und Kupferoberflächen aufgebracht.

2.6.3 Analyse und Chromatographie

In diesem Arbeitsbereich wurden die Analysen der Reaktionsprodukte aus den photokatalytischen Experimenten durchgeführt und die Reaktionsbedingungen und Mechanismen untersucht. Zum Einsatz kamen Gaschromatographie, Ionenchromatographie und NMR-Spektroskopie, um die Effizienzen für Produkte aus der photo- und elektrochemischen Umsetzung von CO₂ zu ermitteln. Zusätzlich wurden weitere spektroskopische Methoden (z.B. Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie) für die Untersuchung der ablaufenden Mechanismen verwendet. In einem Teilprojekt wurde auch ein besonderes Augenmerk auf die Temperatur im Reaktionsvolumen gelegt. Eine Vermutung war, dass sich durch die intensive Beleuchtung die plasmonischen Strukturen erwärmen könnten und damit das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst wird. Für die Temperaturmessungen wurden optische Methoden (Fluoreszenzspektroskopie) angewendet.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1. Ionische Flüssigkeiten

In einem ersten Schritt wurden 5 ionische Flüssigkeit synthetisiert und an die JKU geschickt:

- 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (EMIM BF₄)
- 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(fluorosulfonyl)imid (EMIM FSI)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium formate (EMIM OFm)
- 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(fluorosulfonyl)imid (BMPyrr FSI)
- 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriflate (EMIM OTf)

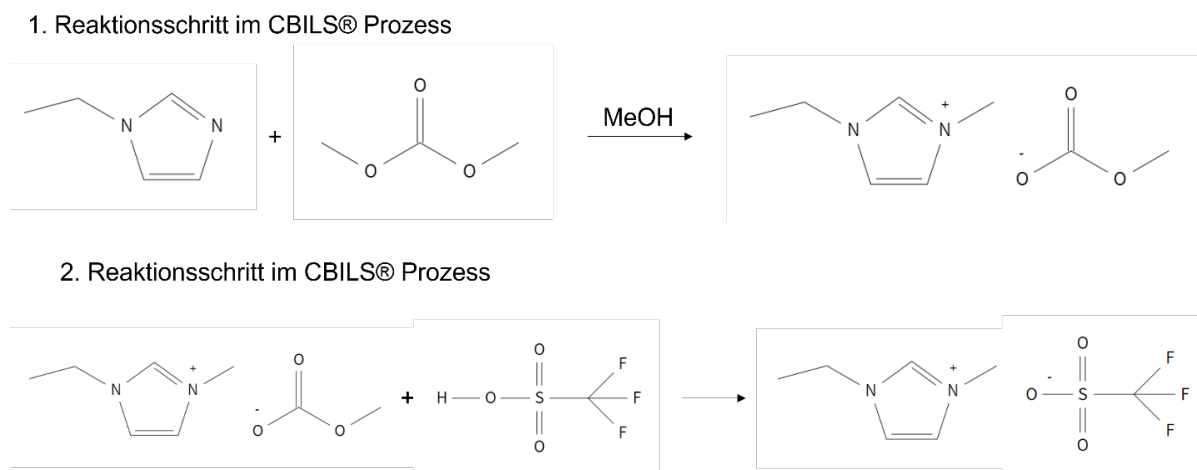


Abbildung 1. Schematischer Herstellprozess für EMIM OTf bestehend aus 2 Reaktionsschritten.

Alle produzierten ionischen Flüssigkeiten (engl: ionic liquid, **IL**) wurden über das proionic eigene CBILS® Verfahren hergestellt. Beispielhaft ist in der Abbildung 1 die Synthese von EMIM OTf dargestellt. Im ersten Prozessschritt wird das Kation definiert und das Produkt des ersten Prozessschrittes ist das EMIM Methylcarbonat (EMIM MC). Dieser Prozessschritt wird unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen in Autoklaven durchgeführt. Im zweiten Schritt wird das intermediäre Methylcarbonat-Anion durch Zugabe der gewünschten Säure zerstört. Im Fall von EMIM OTf ist dies die Trifluormethansulfonsäure. Das gebildete Rohprodukt wird mittels Destillation aufgereinigt und die fertige ionische Flüssigkeit wird qualitätsgesichert. Für andere ionische Flüssigkeiten (EMIM FSI und BMPyrr FSI) sind auch Waschschrte notwendig, um auf die gewünschten Reinheiten zu kommen.

Die vielversprechendsten Ergebnisse in den Arbeitspaketen 3 und 4 wurden mit EMIM OTf erzielt. Deshalb wurden folgende potenziell interessante Kandidaten identifiziert, die im weiteren Projektverlauf hergestellt und getestet werden:

- IL-B2001 (stabilisiertes EMIM BF₄)
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat (BMIM OTf)
- 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM OAc)
- EMIM BF₄ + 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, Additiv)

In der folgenden Iterationsstufe wurden ILs ausgewählt, welche in den Referenzexperimenten besonders gute Leistung hinsichtlich der CO₂-Reduktion an verschiedenen Elektrodenmaterialien gezeigt haben. Diese ILs wurden synthetisiert, charakterisiert und mit der JKU ausgetauscht. In diesem Prozess wurden auch einige ILs, welche aus wirtschaftlicher Sicht besonders interessant sind, berücksichtigt.

Durch die initialen Ergebnisse an der JKU wurden einige Fragen aufgeworfen. Unter anderem war auffällig:

1. Selbst eine geringe Variation in der chemischen Struktur der IL führt zu einem signifikanten Verhaltensunterschied hinsichtlich der CO₂ Reduktion.
2. Die Interaktion zwischen Elektrodenmaterial und IL ist entscheidend für hohe Faraday-Effizienzen der CO₂-Reduktion (Pulseexperimente zeigen hier einen deutlichen Einfluss)

3. Der pH-Wert und Wassergehalt der eingesetzten Lösungen sind ebenfalls entscheidende Parameter, um hohe Konversionsraten zu erhalten.

Um die Beantwortung dieser Fragen zu unterstützen, wurden weitere ionische Flüssigkeiten synthetisiert und verschieden aufgereinigt.

So wurde unter anderem, zur genaueren Untersuchung von Punkt 1, weitere ILs mit systematischer Veränderung des Kations bzw. des Anions zur Verfügung gestellt. (EMIM-OTf, BMIM-OTf etc.)

Um die Interaktion der IL-Matrix mit dem Elektrodenmaterial (Punkt 2) besser zu verstehen, wurden ILs gezielt elektrolysiert und mit Standards gespiked. Dies dient dazu, die ermittelten Faraday-Effizienzen vollständig erklären zu können.

Um eine kontrolliertere Variation des pH-Werts zu ermöglichen, wurden ILs (EMIM-OTf, BMIM-OTf) gezielt mit Ionenaustauschern aufgereinigt, um den durch die Synthese vorhandenen Säureüberschuss zu entfernen. So konnte der Säureüberschuss von ca. 0.3% auf unter < 0.04% um eine Zehnerpotenz reduziert werden.

Im letzten Förderzeitraum wurden gezielt Maßnahmen zur Weiterentwicklung und Qualifizierung ionischer Flüssigkeiten für die elektrochemische CO₂-Reduktion umgesetzt. Im Mittelpunkt standen dabei der Einfluss des Säureüberschusses, die Aufreinigung und Wiederverwendbarkeit von ILs sowie die Synthese neuer Formulierungen auf Basis vorangegangener Versuchsergebnisse. Ziel war es, die Materialqualität zu optimieren und elektrochemisch wirksame, reproduzierbare ionische Flüssigkeiten bereitzustellen.

Einfluss des Säureüberschusses (SÜ) auf die Performance der CO₂-Elektrolyse

Ein zentrales Thema im Arbeitspaket war der Einfluss des Säureüberschusses (SÜ) auf die elektrochemische Reduktion von CO₂. Frühere Ansätze, den SÜ über Ionenaustauscher zu entfernen, führten zu keiner eindeutigen Verbesserung der Performance. Es wurde vermutet, dass selbst sehr geringe Verunreinigungen in den aufgereinigten ILs ausgereicht haben, um die Effizienz zu beeinträchtigen. Daher wurde versucht, den SÜ direkt bei der Herstellung einzustellen, um zusätzliche Reinigungsverfahren zu vermeiden.

Der bestehende CBILS®-Prozess wurde so angepasst, dass der gewünschte SÜ bereits während der Synthese kontrolliert eingestellt werden konnte. Für drei ILs (EMIM-OTf, BMIM-OTf und BMPyrr-OTf) wurden je vier Varianten mit SÜ-Stufen von 0 %, 0,1 %, 0,5 % und 1 % hergestellt. Die Umsetzung erfolgte

#	IL	SÜ	pH-50
1	BMIM-OTf	0,0058	7,03
2	BMIM-OTf;	0,1104	3,81
3	BMIM-OTf	0,5796	2,32
4	BMIM-OTf	1,1500	1,58
5	BMPyrr-OTf	0,0447	3,52
6	BMPyrr-OTf	0,0762	3,59
7	BMPyrr-OTf	0,5400	2,00
8	BMPyrr-OTf	0,6870	1,73
9	EMIM-OTf	0,0296	7,70
10	EMIM-OTf	0,0909	4,28
11	EMIM-OTf;	0,6100	2,74
12	EMIM-OTf	1,1622	2,42

Tabelle 1: Analyseergebnisse der ionischen Flüssigkeiten mit definiertem Säureüberschuss.

über die Zugabe von exakt bemessener Trifluormethansulfonsäure zum jeweiligen Methylcarbonat, gefolgt von Trocknung und Analyse der fertigen IL (siehe Abbildung 2).

Die verschiedenen Produkte wurden mittels Titration und pH-50-Messung (pH-Wert in einer 1:1 Mischung mit Wasser) umfassend analysiert (Tabelle 1).

Dabei zeigte sich eine klare Korrelation zwischen SÜ und pH-Wert, wobei gleichzeitig auch die Kationenstruktur einen erheblichen Einfluss ausübte. Diese Werte weisen darauf hin, dass bestimmte Kationen die Säurewirkung entweder verstärken oder puffern können, was ein entscheidender Aspekt bei der Bewertung ihrer Eignung für elektrochemische Anwendungen ist.

Aufreinigung und Entfärbung ionischer Flüssigkeiten

BMIM-MC
EMIM-MC
BMPyrr-MC

+ HOTf (1:1 moleq.)

BMIM-OTf
EMIM-OTf
BMPyrr-OTf

1. Langsames zutropfen von *conc. HOTf*
2. Rühren der Lösung (RT, über Nacht)
3. pH checken und ggf. mit HOTf nachjustieren
4. Trocknen (80°C, Vakuum)

→ Überprüfung Säureüberschuss mittels Titration nach Schritt 3 & 4
→ Bestimmung pH-50 nach Schritt 4



Abbildung 2: Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit definiertem Säureüberschuss.

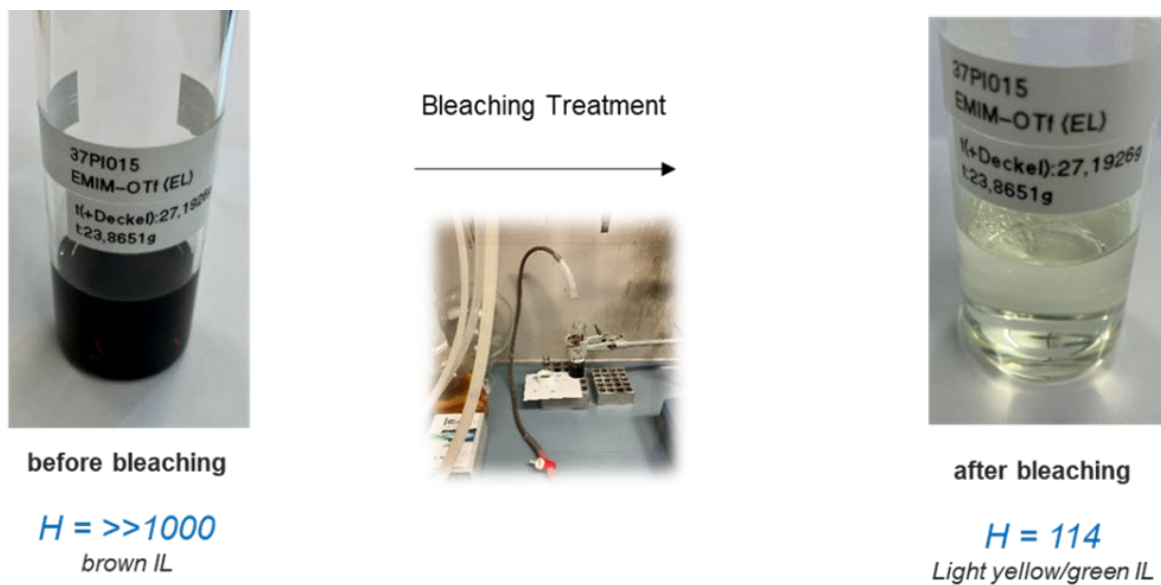


Abbildung 3: Aufreinigung von EMIM-OTf

Auffällige Verfärbungen, sowohl direkt nach der Synthese als auch im Verlauf der Elektrolyse, könnten ein Hinweis auf Spurverunreinigungen sein. Aus diesem Grund wurde auch diesem Thema in der letzten Förderperiode besonderes Augenmerk geschenkt. Zum einen wurde versucht, frisch hergestellte ILs durch Entfärbung gezielt zu reinigen. Zum anderen wurde beobachtet, dass manche ILs auch während der Elektrolyse selbst eine Verfärbung zeigen. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob diese Farbveränderungen auf die IL direkt oder auf Reaktionen mit anderen Elektrolysekomponenten zurückzuführen sind. Ebenso wurde geprüft, ob sich eine nach der Elektrolyse verfärbte IL durch Entfärbung wieder aufbereiten und erneut verwenden lässt, ohne Einbußen bei der CO₂-Reduktionsleistung.

Um die Hintergründe dieser Fragestellung gezielt zu untersuchen und Rückschlüsse von den CO₂-Elektrolysemessungen auf die Herstellung der ionischen Flüssigkeiten ziehen zu können, erwies sich ein Arbeitsaufenthalt von Sigrid Wolf (proionic GmbH) an der JKU als besonders wertvoll. Während dieses Besuchs wurden CO₂-Elektrolyseversuche mit entfärbten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt, um deren Verhalten unter realen Einsatzbedingungen systematisch zu analysieren und potenzielle Wechselwirkungen zwischen Verfärbung, Struktur und Funktionalität besser zu verstehen.

Im Fokus der Aufreinigungsversuche stand EMIM-OTf, da diese ionische Flüssigkeit bis zu diesem Zeitpunkt die vielversprechendsten Ergebnisse hinsichtlich der CO₂-Elektrolyse lieferte (Abbildung 3).

Zur Bewertung möglicher Veränderungen der ionischen Flüssigkeiten vor und nach der Entfärbung kamen verschiedene analytische Methoden zum Einsatz, darunter Chromatographie, Spektroskopie und Elementaranalyse. Ergänzend wurde eine elektrochemische Charakterisierung mittels zyklischer Voltammetrie durchgeführt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden ex-situ untersucht, um Veränderungen in ihrem elektrochemischen Verhalten festzustellen. Für diese Messungen kam ein speziell entwickelter Drei-Elektroden-Aufbau zum Einsatz, der gezielt auf die Anforderungen dieser Systeme abgestimmt wurde. Eine Messkurve ist in Abbildung 4 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigten, dass der Elektrolyseprozess nur zu minimalen Veränderungen an der Struktur und elektrochemischen Eigenschaften der IL führte. Hingegen kam es im Zuge der Entfärbung bei EMIM-OTf zu nachweisbaren strukturellen Modifikationen, die potenziell die Reaktionsfähigkeit beeinträchtigen könnten. Als Konsequenz wurde der Fokus im Weiteren auf chemisch stabilere ILs wie z.B. BMPyrr-FSI gelegt, welche hinsichtlich des Aufreinigungsvorganges gute Ergebnisse erzielten.

Diese Arbeiten lieferten nicht nur wertvolle Informationen zur Materialstabilität, sondern bieten auch eine fundierte Grundlage für die zukünftige Bewertung und Wiederverwendung ionischer Flüssigkeiten im Elektrolyseprozess.

Herstellung und Weiterentwicklung ionischer Flüssigkeiten

Neben der gezielten Optimierung spezieller ionischer Flüssigkeiten im kleinen Maßstab lag ein wesentlicher Teil der Arbeiten in diesem Förderjahr auf der Synthese bereits etablierter ILs in größeren Mengen. So wurden unter anderem EMIM-FSI, BMPyrr-OTf, BMPyrr-FSI und EMIM-BF₄ hergestellt, um sie für weiterführende CO₂-Elektrolyseversuche, Vergleichsmessungen und Prozessoptimierungen innerhalb des Konsortiums bereitzustellen.

Auf Basis der bisher durchgeführten Elektrolyseexperimente wurden die Ergebnisse systematisch ausgewertet, um daraus neue Strukturkonzepte abzuleiten. Ein zentrales Ergebnis war die besonders hohe CO-Ausbeute bei Verwendung von KHCO₃ als Referenzelektrolyt, was darauf hindeutete, dass auch ionische Flüssigkeiten mit einem Hydrogencarbonat-basierten Anion vielversprechende Eigenschaften

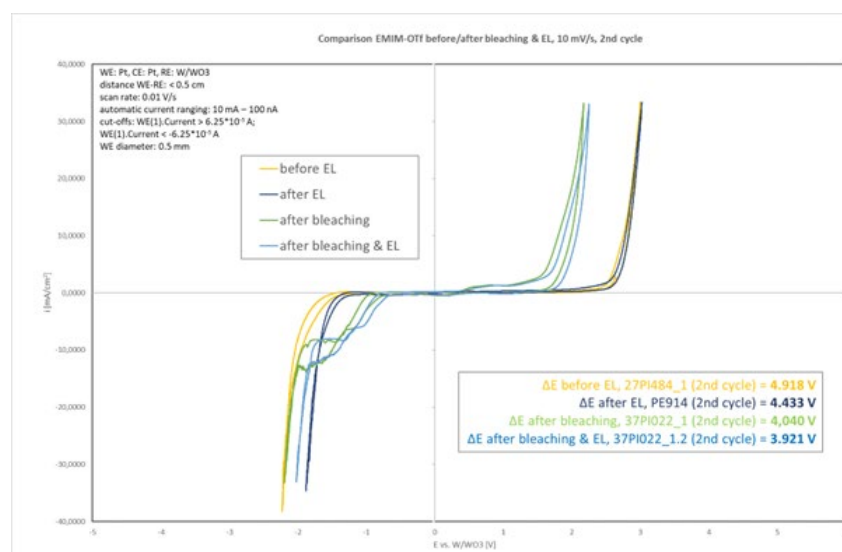


Abbildung 4: Elektrochemische Charakterisierung von EMIM-OTf mittels zyklischer Voltammetrie.

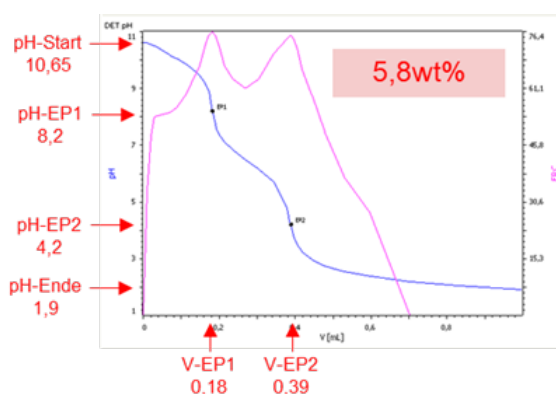


Abbildung 6: Titrationsergebnis $\text{EMIM}_2\text{-CO}_3$

besitzen könnten. Aus diesem Grund wurde eine IL mit dem gleichen Anion, jedoch dem organischen EMIM^+ -Kation, entwickelt. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von EMIM-MC mit Wasser unter Rückflussbedingungen über sieben Tage (Abbildung 5). Das entstandene Produkt überzeugt nicht nur durch seine elektrochemische Eignung, sondern auch durch die einfache, ungiftige Syntheseroute und die Verwendung preiswerter, leicht verfügbarer Ausgangsstoffe.

Mittels Titration konnte die Struktur der erhaltenen ILs charakterisiert und deren Gehalt in Wasser bestimmt werden (Abbildung 6). Die Ergebnisse zeigten, dass das Produkt als EMIM_2CO_3 vorliegt, zurückzuführen auf das Verhältnis der Äquivalenzpunkte von 1:2 ($V_{\text{EP1}} : V_{\text{EP2}}$), was darauf hinweist, dass CO_3^{2-} beim Titrieren zu HCO_3^- überführt wird. Der gemessene Gesamtgehalt lag bei 5,8 Gewichtsprozent. Es ist zu erwarten, dass sich diese IL bei Einleitung von CO_2 während der Elektrolyse in situ in EMIM-HCO_3 umwandelt, wodurch ein direkter Vergleich mit KHCO_3 ermöglicht wird.

Neben dieser carbonatbasierten Verbindung wurden auch weitere neue ILs auf Basis vielversprechender Anionen hergestellt. Dazu gehörte EMIM-SCN , angeregt durch gute Ergebnisse mit KSCN in früheren Versuchen, sowie EMIM-DCA , eine IL mit Dicyanamid-Anion, die durch ihre strukturellen Eigenschaften und potenzielle elektrochemische Stabilität von besonderem Interesse ist.

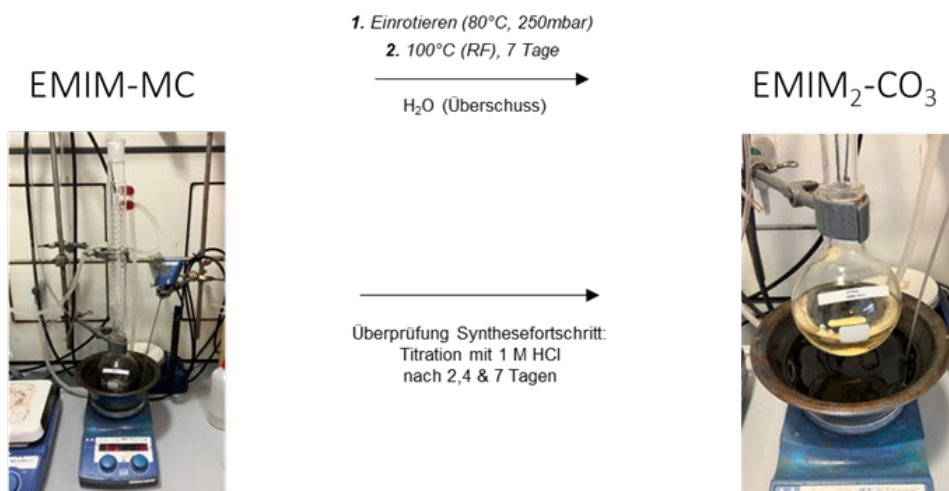


Abbildung 5: Syntheseroute $\text{EMIM}_2\text{-CO}_3$

Diese Erweiterung des IL-Portfolios bildet eine wichtige Grundlage für weiterführende Untersuchungen zur Struktur-Wirkungsbeziehung ionischer Flüssigkeiten in CO₂-Elektrolysesystemen.

3.2. Nanostrukturierte plasmonische Katalysatoren

Um die oxidativen und reduktiven Teilreaktionen getrennt voneinander untersuchen zu können, wurden zunächst ein Messplatz mit optischer Kontrolle und ein Messplatz für (photo-)elektrokatalytische Experimente etabliert. Für beide Halbreaktionen wurden jeweils optisch auslesbare „Dummy-Gegenreaktion“ definiert, sodass Verbesserungen zum Beispiel der oxidativen Halbreaktion unmittelbar in-situ über eine bekannte, optisch aktive Reduktion evaluiert werden können. Der Messplatz besteht aus (optionaler) Weißlichtbeleuchtung mit bis zu 1000 W/cm² (10 Sonnen) oder monochromatischer Beleuchtung mit Lasern mit ebenfalls bis zu 10 Sonnen (Abb. 7a). Dabei wurden folgende Wellenlängen ausgewählt (Abb. 7b): 450 nm (d-Band Absorption, außerhalb der Plasmonenanregung), 530 nm (d-Band L- und X-Punkt sowie Plasmon), 650 nm (d-Band nur X-Punkt, Plasmon im Falle von nanoporösen Strukturen), 750 nm (sicher keine d-Bandanregung mehr, Plasmon bei nanoporösen Strukturen). In-situ kann, durch kurzzeitiges Schließen der Beleuchtungsstrahlengänge und Öffnen des Analyse-Strahlengangs, ein Spektrum genommen werden, um einerseits die Plasmonenresonanzen und andererseits die Absorption der optisch aktiven Substanzen in-situ zu überwachen.

Zum Beispiel wurde Eisen-Cyanid in Verbindung mit Triethanolamin (TEOA) verwendet, um höchst interessante Effekte zur Coulombblockade in nanoskaligen, geladenen Goldpartikeln nachzuweisen. Diese beeinflussen drastisch die Aktivierungsenergie der Eisenreduktion. Es konnte bei Durchmessern unterhalb von 5 nm eine sehr gute Übereinstimmung der Zunahme der Aktivierungsenergie mit

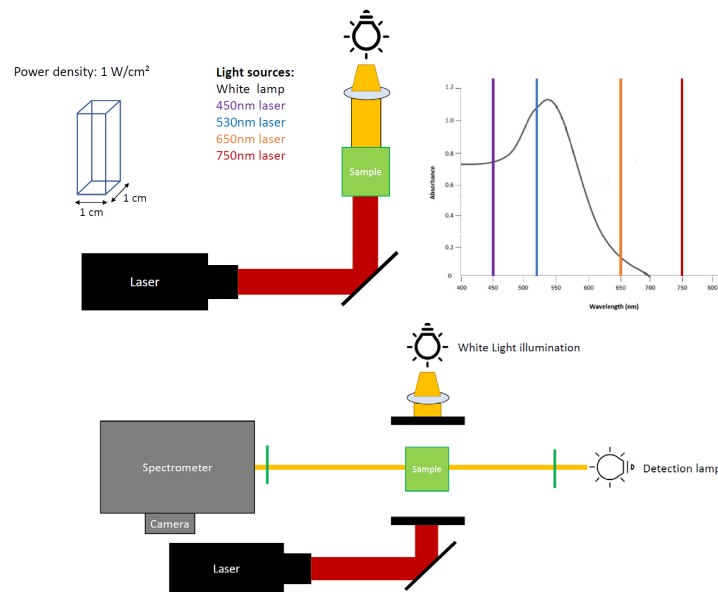


Abbildung 7: (a) Aufbau mit (optional) Weißlicht- oder Laserbeleuchtung. (b) Wellenlängen der Laser im Vergleich zur Extinktionsbande eines Nanopartikelplasmons. (c) Analysestrahlengang zur optischen In-Situ-Kontrolle der Redoxreaktionen.

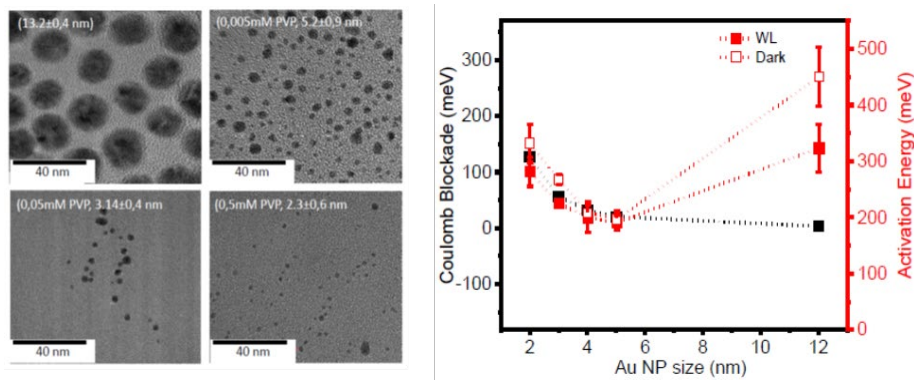


Abbildung 8: Links: SEM Aufnahmen von nasschemisch synthetisierten Gold-Nanopartikeln mit Durchmessern von 13, 5, 3 und 2 nm. Rechts: Aktivierungsenergie der Fe-Reduktion ohne (rote offene Quadrate) und mit Beleuchtung (rote ausgefüllte Quadrate). Mit Beleuchtung ist die Aktivierungsenergie geringer. In beiden Fällen sinkt sie zunächst mit abnehmendem Radius, steigt dann aber wieder an, in sehr guter Übereinstimmung mit der berechneten Coulomb-Barriere (schwarze Quadrate).

abnehmendem Durchmesser festgestellt werden (Abbildung 8). Dies war so bisher noch nicht beobachtet worden und bedeutet, dass im weiteren Verlauf des Projektes Coulomb-Ladungseffekte jedenfalls mitberücksichtigt werden müssen. Die Ergebnisse wurden im Journal of Physical Chemistry C veröffentlicht.⁶

Um die oxidativen Teilreaktionen überwachen zu können, wurde die Reduktion von Thionin als optisch auslesbare „Dummy-Gegenreaktion“ benutzt, sodass Verbesserungen der oxidativen Halbreaktion unmittelbar in-situ über die bekannte, optisch aktive Redoxreaktion von Thionin evaluiert werden können.

Dazu wurden 30 nm dicke Goldfilme aufgedampft und mit 2,5 nm dicken Filmen aus katalytischen Metallen Ni, Pd, Pt und Cu überzogen. Zusätzlich wurden die Filme bei 600 °C getempert, sodass es zur

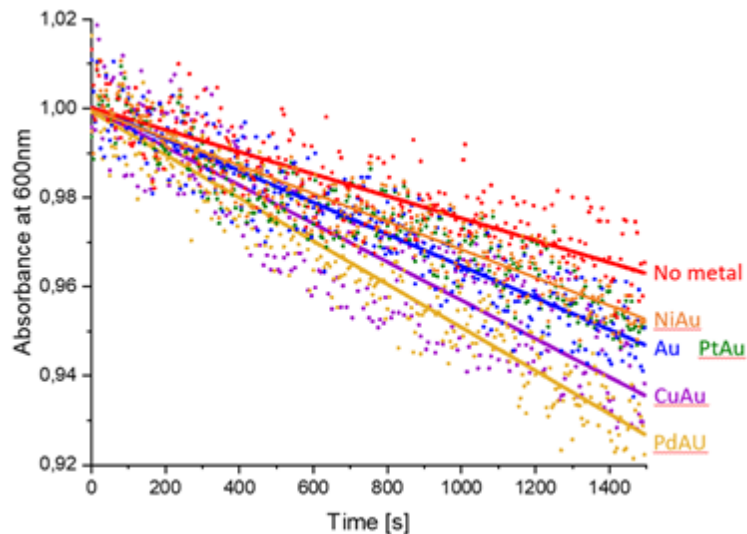


Abbildung 9. Thioninreduktion in Präsenz von Gold Nanostrukturen, die die katalytischen Metalle Ni, Pt, Pd oder Cu tragen. Im Falle von Cu und Pd kommt es zu einer verstärkten Reduktion von Thionin, was auf eine verstärkte Oxidation des Wassers schließen lässt.

Entnetzung des Substrats und zur Bildung von Nanopartikeln kommt. Abbildung 9 zeigt eindeutig, dass Cu und Pd die Redoxreaktion beschleunigen, Pt kaum Auswirkungen zeigt und Ni sogar einen hemmenden Effekt aufweist. Zwar zeigt Pd den stärksten Effekt, allerdings ist Cu als guter Katalysator für die Hydrogenierung bekannt.

Weiters wurde auch versucht, die Oxidationsprodukte des Wassers direkt nachzuweisen. Grundsätzlich kommen in Frage: eine Oxidation zu O_2 oder eine Oxidation zu H_2O_2 . Frei werdender molekularer Sauerstoff wurde nicht beobachtet. Der kolorimetrische Nachweis von Wasserstoffperoxid wird mit 4-Nitrophenylboronsäure durchgeführt. Bei Kontakt mit H_2O_2 wird die Bindung der Nitrophenyl-Gruppe zum Bor-Atom gespalten, was in 4-Nitrophenol resultiert. Dieses besitzt eine Absorption bei 400 nm, während jene des Farbstoffs (Thionin) zwischen 450 nm und 650 nm auftritt. Die Kombination aus diesen beiden Molekülen stellt daher ein geeignetes RedOx Monitoringsystem dar, da sich die Absorptionsspektren nur gering überlagern. Zusätzlich besitzen sämtliche Abbauprodukte von Thionin, welche aus der photokatalytischen Reduktion in Anwesenheit eines Edelmetallsubstrats entstehen, keine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts und stören daher ebenfalls die Messung nicht. Da 4-Nitrophenylboronsäure eine limitierte Löslichkeit in Wasser aufweist, wird diese zuerst in DMSO gelöst, um eine 4 mM Stammlösung zu erhalten. Unmittelbar nach erfolgter photokatalytischer Reduktion des Farbstoffs (Thionin) werden 100 μ l dieser Stammlösung in die Messlösung (2,7 ml Thionin und Abbauprodukte) pipettiert. Anschließend wird das Gemisch bei 70°C unter konstantem Rühren und Abschirmung von Licht inkubiert, um eine vollständige Reaktion aller Wasserstoffperoxid Moleküle mit der 4-Nitrophenylboronsäure zu gewährleisten.

Als Substrat für die Photokatalyse wurde in dem in Abbildung 10 gezeigten Experiment Palladium und Gold auf einem Quarzglas Plättchen verwendet. Die Messlösung (0,3 mM Thionin) inklusive des Substrats wurde anschließend für 2 h mit einem 450 nm Laser (2,0 W/cm²) homogen beleuchtet, um die photokatalytische Reduktion des Thionin durchzuführen.

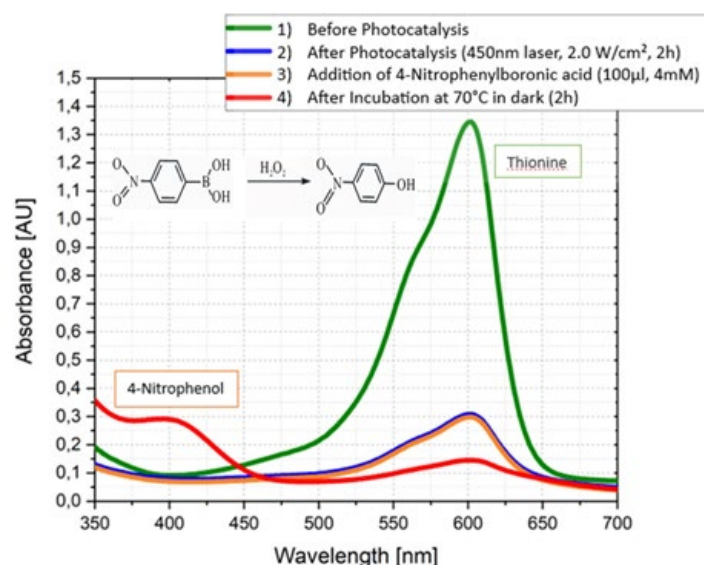


Abbildung 10. Die Thioninreduktion lässt sich gut an der reduzierten Absorption bei 600 nm erkennen. Im Anschluss wurde 4-Nitrophenylboronsäure zugegeben, die unter Erwärmung auf 70°C durch das H_2O_2 zu 4-Nitrophenol umgewandelt wird und somit das H_2O_2 nachweist.

In der dritten Förderperiode stand die Übertragung der Ergebnisse, die in den Vorperioden an nanoporösem Gold erzielt wurden (Aufgabe 3.3), auf nanoporöses Kupfer (Np Cu) im Vordergrund. Analog zum Gold wurden auch hier wieder katalytische Metalle aufgebracht, um oxidative und reduktive Halbreaktion zu optimieren.

Für die nanoporösen Kupferfilme wurde ein Herstellungsprotokoll entwickelt. Hierzu werden mechanisch polierte Kupfersubstrate in 2M NaOH für mehrere Tage geätzt. Danach werden sie für 2-3 Stunden in Essigsäure gereinigt, dann mit Milli-Q Wasser abgespült und mit N_2 getrocknet. Gelagert werden sie einzeln in kleinen Flaschen, die mit N_2 gespült werden. Die Flaschen werden im Exsikkator gelagert. Vor der Verwendung der nanoporösen Kupfersubstrate werden diese ca. 5 min in Essigsäure gereinigt.

Für die Experimente zur katalytischen Aktivität von metallischen Strukturen auf Kupferfilmen wurden hauptsächlich unpolierte oder mechanisch polierte Kupferfilme verwendet. Diese wurden vor der Abscheidung der metallischen Schichten und Strukturen in Essigsäure gereinigt.

Die Abscheidung der metallischen Schichten bzw. Strukturen erfolgte entweder elektrochemisch oder spontan (abhängig vom Metall). Es wurden folgende Metalle als potentielle photokatalytische Materialien herangezogen: Cobalt (Co), Ruthenium (Ru), Platin (Pt), Palladium (Pd) und Silber (Ag).

Co und Ru wurden elektrochemisch in einem 3-Elektroden-Setup in einer elektrochemischen H-Zelle auf das Kupfersubstrat aufgetragen. Dazu wurde eine Hälfte der H-Zelle mit der Arbeitselektrode (Kupfersubstrat) und der Referenzelektrode (Ag/AgCl) sowie mit der metallischen Lösung und der Trägerflüssigkeit ausgestattet und die andere Hälfte mit der Trägerflüssigkeit und der Gegenelektrode (Platin-Folie). Mit einem Potentiostat wurde entweder ein Potentialbereich für mehrere Zyklen angelegt oder ein konstantes Potential über einen gewissen Zeitraum (abhängig von der metallischen Lösung).

Pt, Pd und Ag wurden aus Salzlösungen spontan auf dem Kupfersubstrat abgeschieden. Hierzu wurden die Kupfersubstrate für unterschiedliche Zeitdauern in die metallischen Salzlösungen getaucht. Für Pt sind in Abbildung 11 die Reduktionsrate von Thionin und die Atom % aus einer EDX-Messung gezeigt. Je

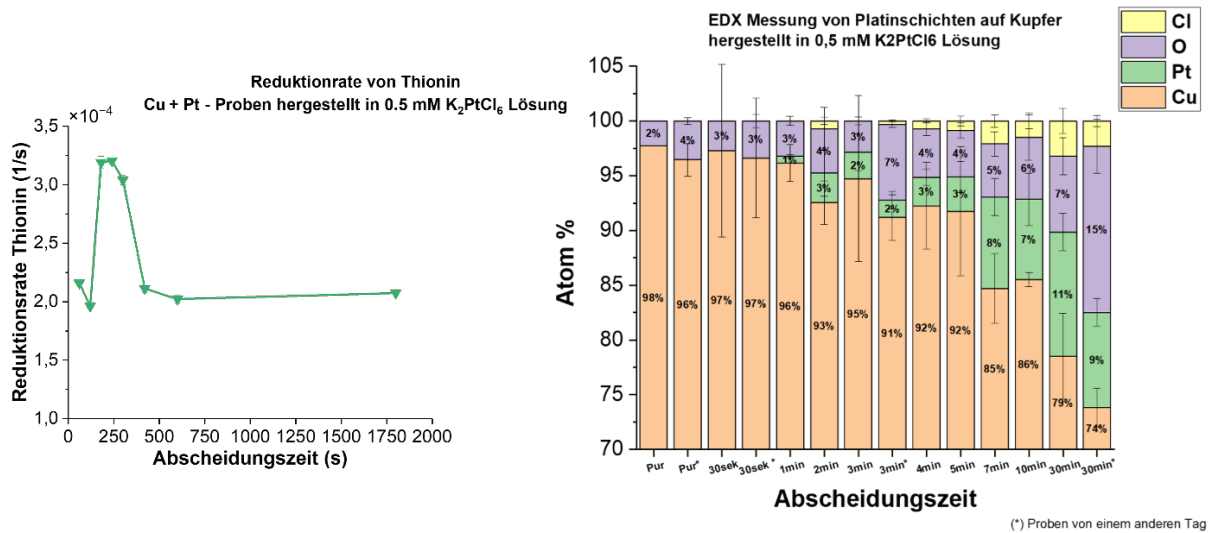


Abbildung 11. Reduktionsrate von Thionin durch mit Pt beschichteten Cu-Proben aus einer 0.5 mM K_2PtCl_6 Lösung (links) und Atom % aus einer EDX-Messung von Pt auf Cu bei unterschiedlichen Abscheidungszeiten (rechts). Die höchste Reduktionsrate zeigt sich bei ca. 4 min (240 s). Bei 4 min befinden sich ungefähr 2-3 Pt Atom% auf den Cu-Proben.

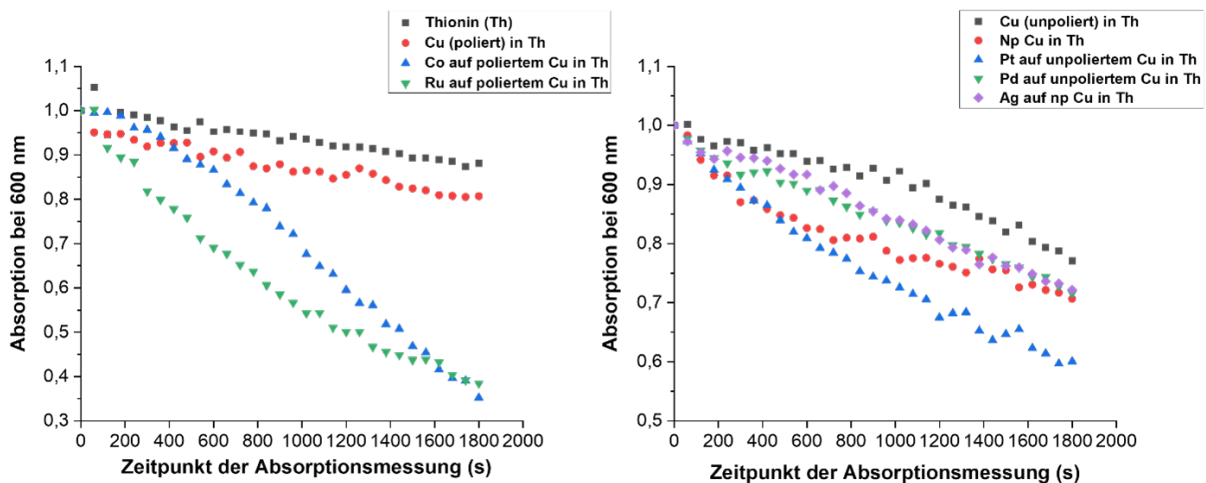


Abbildung 12. Reduktion des Thionins durch metallische Schichten auf Kupfersubstraten bei Laserbestrahlung. Im linken Bild wurden die Messungen mit einer Energiedichte von 900 mW/cm² durchgeführt, im rechten Bild mit 1600 mW/cm². Als Referenzpunkte sind die Reduktion von Thionin in Abwesenheit eines Katalysators und bei Anwesenheit des Kupfersubstrats ohne metallische Schicht gezeigt.

länger das Kupfersubstrat in der metallischen Lösung (hier: 0.5 mM K_2PtCl_6) verbrachte, desto höher wird der Pt Anteil auf den Substraten.

Die katalytische Aktivität wurde in einem Thionin-Dummysystem unter Beleuchtung mit einem 450 nm Laser gemessen. Es wurde ein Spektrum pro Minute aufgezeichnet und der zeitliche Verlauf der Thioninreduktion wurde an der Absorptionsspitze (600 nm) ausgewertet. Dafür wurde eine Küvette mit 2,7 ml einer 30 μ M Thioninlösung gefüllt und die Probe darin platziert. Die Probe wurde so ausgerichtet, dass sie senkrecht auf den Laserstrahleinfall steht (Abbildung 12).

Für Co auf Cu zeigte sich eine gute Reduktion des Thionins unter Laserbestrahlung, vor allem für dickere Schichten. Ein Test mit einer reinen Co Folie zeigte, dass der Reduktionseffekt hauptsächlich vom Co hervorgerufen wird und nicht durch eine Kombination des Co mit Cu.

Für Ru auf Cu zeigte sich ebenfalls eine gute Reduktion des Thionins. Jedoch zeigte sich für alle Schichtdicken ein ähnliches Bild und auch für Messungen im Dunkeln (ohne Lasereinstrahlung) war eine gute Reduktion vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion nicht durch die Lichteinstrahlung gefördert wird, sondern andere chemische Prozesse hier die Reduktion vorantreiben.

Pt auf Cu zeigte ebenfalls eine gute Reduktion des Thionins, wobei hier die Energiedichte des Lasers erhöht wurde (900 mW/cm^2 auf 1600 mW/cm^2). Zudem zeigte sich ein anderer Trend als bei Co oder Ru: die beste Reduktion wurde nicht mit der dicksten Schicht erzielt, sondern hatte einen „Sweet Spot“ bei einer vergleichsweise geringen Menge von Pt, der sich annähernd linear mit der verwendeten Konzentration verhielt (geringere Konzentration → „Sweet Spot“ liegt bei einer höheren Depositionszeit). Dieser „Sweet Spot“ befindet sich bei 2-3 Atom%, dieser zeigt bei der Thioninreduktion die höchste Reduktionsrate (siehe Abbildung 11).

Pd auf Cu zeigte für die Reduktion des Thionins kaum bessere Ergebnisse als Cu alleine und Ag verschlechterte die Reduktion von Thionin verglichen mit Cu alleine.

Für die CO_2 Reduktionsexperimente wurden Co, Pt, Pd und Ag auf nanoporösen Kupfersubstraten verwendet. Für die Experimente wurde eine H-Zelle in einem 3-Elektroden-System aufgebaut; der verwendete Elektrolyt ist 0.1 M KHCO_3 . Dieser wurde vor jedem Experiment 30 Minuten mit CO_2 gesättigt. Die Experimente wurden unter Anlegen einer hohen negativen Spannung (-1.6 V , impedanzkorrigiert) und ohne/mit Laserbestrahlung (450 nm) für 2 h lang durchgeführt.

Nach dem Experiment wurden 4 ml aus dem Gas in der H-Zelle entnommen und im Gaschromatographen analysiert. Zudem wurde eine Flüssigprobe von ca. 1 ml entnommen, um diese im Flüssigkeitsinjektions-Gaschromatographen zu testen.

Für die nanoporösen Kupferfilme ohne metallische Schichten konnte unter Anlegen der hohen negativen Spannung eine Produktion von H_2 , CH_4 und CO nachgewiesen werden (mit und ohne Lasereinstrahlung). Zudem konnten in den Flüssigproben Methanol, Ethanol und weitere Alkohole gefunden werden. Aufgrund der Ergebnisse kann abgeleitet werden, dass die Produktion von H_2 , CH_4 etc. durch die hohe negative Spannung hervorgerufen wird und nicht durch den Einfluss des Lichts.

Für die metallischen Schichten auf den nanoporösen Kupferfilmen zeigte sich folgendes Bild (siehe auch Abbildung 13):

- Pt favorisiert die Herstellung von H_2 , ein Effekt, der durch vorhandene Literatur unterstützt wird. Für CH_4 und CO konnte nur eine sehr geringe Faraday Effizienz erzielt werden.
- Co konnte trotz der hohen Effizienz zur Thioninreduktion keinen relevanten Effekt zur CO_2 -Reduktion beitragen, steigerte aber die Effizienz der H_2 -Produktion. CH_4 und CO sind entweder gar nicht oder in so geringen Mengen vorhanden, dass diese im Gaschromatograph nicht messbar sind.

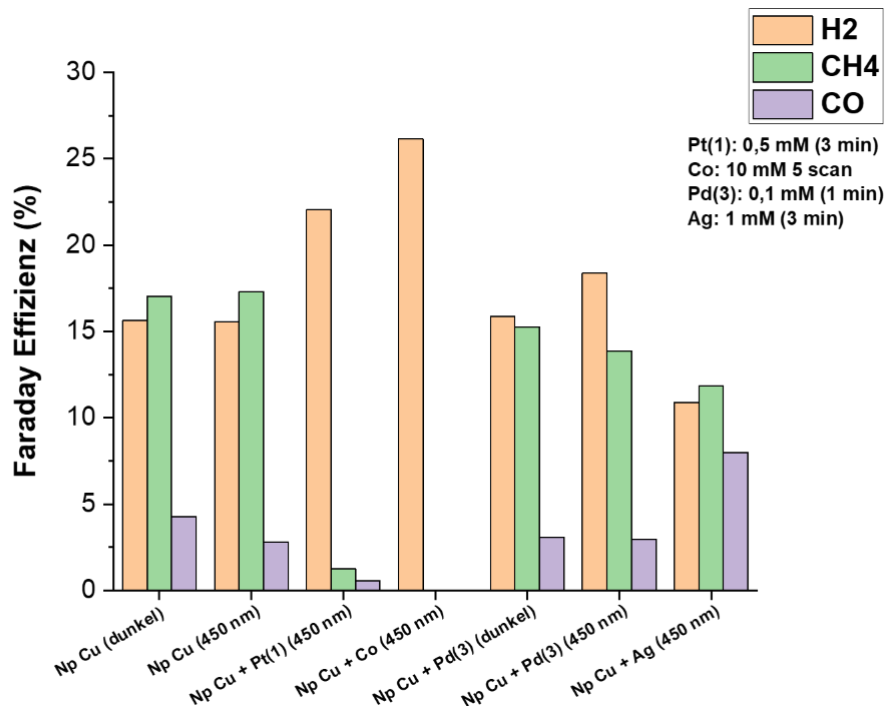


Abbildung 13. Übersicht über Faradayeffizienzen der CO₂-Reduktion zu CO, CH₄ und der Wasserstoffentwicklung von 0.1 M KHCO₃ an Kupfersubstraten ohne/mit metallischen Schichten. Als „dark“ werden Experimente ohne Laserbestrahlung beschrieben. Die anderen Experimente wurden unter Bestrahlung mit einem 450 nm Laser durchgeführt.

- Für sowohl Pt als auch Co ist vermutlich die Bindungsenergie zu CO₂ als auch zu den Zwischenprodukten zu gering, um eine Reduktion zu CO/CH₄ etc. zu erzielen. Zudem konnten auch keine Produkte in der Flüssigphase wie Methanol, Ethanol, etc. gefunden werden.
- Pd zeigte für alle getesteten Schichtdicken eine Reduktion von H₂O und CO₂ zu H₂/CH₄/CO. Für die Ergebnisse der Faraday Effizienz ergeben sich teilweise hohe Standardabweichungen, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass der Abscheidungsprozess spontan ist und die Bedingungen der metallischen Lösung und der Oberflächenstruktur der Kupfersubstrate zu Abweichungen führen können. Für den Probenotyp Pd(3) (0.1 mM Pd für 1 min) wurden mehrere Tests im Dunkeln und mit Lasereinstrahlung durchgeführt. Auch hier zeigte sich wie beim nanoporösen Kupfer ohne metallische Zusatzschichten, dass die hohe negative Spannung die treibende Kraft für die CO₂ Reduktion ist und nicht die Laserbestrahlung.
- Für Ag wurde eine bessere CO-Ausbeute erzielt, was ebenfalls mit der Literatur konform ist.

In Summe kann festgehalten werden, dass mit Kupferfilmen, die mit Pd versehen sind, die besten Ergebnisse hinsichtlich einer Reduktion von CO₂ hin zu Methan und Alkoholen erzielt werden konnten.

Für die Experimente mit ionischen Flüssigkeiten wurden reines nanoporöses Kupfer und nanoporöses Kupfer mit Pt und Pd herangezogen. Als ionische Flüssigkeit wurde 0.1 M EMIM OTf verwendet. Die Experimente wurden wie die Experimente mit KHCO₃ durchgeführt (-1.6 V impedanzkorrigiert, 2 h, ohne und mit 450 nm Laserbestrahlung).

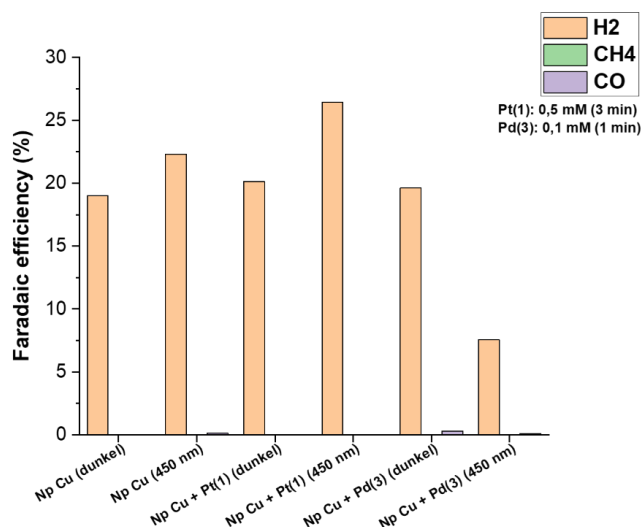


Abbildung 14. Übersicht über Faradaieffizienzen der CO₂-Reduktion zu CO, CH₄ und der Wasserstoffentwicklung von 0.1 M EMIM OTf an Kupfersubstraten ohne/mit metallischen Schichten. Als „dark“ werden Experimente ohne Laserbestrahlung beschrieben. Die anderen Experimente wurden unter Bestrahlung mit einem 450 nm Laser durchgeführt.

Getestetes Metall	Thionin-Ergebnis	H ₂ -Ausbeute	CH ₄ -Ausbeute	CO-Ausbeute	Alkohol-Ausbeute
Co	++	++	-	-	-
Ru	+	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet
Pt	+	++	-	-	-
Pd	~	+	+	+	+
Ag	-	~	~	++	nicht getestet

Tabelle 2. Übersicht der Thioninreduktions- bzw. GC-Experimente (durchgeführt mit KHCO₃) (++: ausgezeichnet; +: gut; ~: mittelmäßig; -: schlecht)

Es zeigte sich im Vergleich zu KHCO₃ ein geringerer Stromfluss (wobei hier zwischen den Experimenten große Schwankungen auftreten). Auch die Ausbeute von H₂/CH₄/CO war bei Verwendung von EMIM OTf sehr gering. CH₄ war nicht oder in nicht messbaren Mengen vorhanden. Für CO ergab sich eine Faraday Effizienz von unter 1 % (Abbildung 14).

Zusammenfassend sind in Tabelle 2 die Ergebnisse der Thioninreduktion bzw. der GC-Experimente mit KHCO₃ gezeigt.

3.3. Analyse und Chromatographie

Um die Analyse und Quantifizierung gasförmiger Produkte aus den elektro- und photoelektrochemischen CO₂-Reduktionsexperimenten zu ermöglichen, wurden Analysemethoden auf Basis der

Gaschromatographie (GC) etabliert. Dazu wurde ein Gaschromatograph (Thermo Scientific Trace GC Ultra) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Es wurden Methoden für die sensitive Analyse der vorwiegend zu erwartenden Reduktionsprodukte Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH₄) und das aus der Wasserspaltung entstehende Nebenprodukt Wasserstoff (H₂) entwickelt.

Die erstellten GC-Methoden werden zur Analyse der Produktgase aus dem Dampfraum der elektrochemischen/photoelektrochemischen Zellen eingesetzt. Zur Überprüfung der Methodik wurde ein Testexperiment zur elektrokatalytischen Wasserstoffevolution an einer Platin-Folie durchgeführt. Aus dem gemessenen Volumen an erzeugtem H₂ wurde eine Faraday-Effizienz von 97 % für die H₂-Evolution an Pt ermittelt, welche sehr gut mit Werten aus der Literatur übereinstimmt.⁷ Die erfolgreich etablierten Methoden stehen für die Analyse von gasförmigen Produkten aus Experimenten in WP3 und WP4 am **IAP** und am **LIOS** zur Verfügung.

Für die Summe der Faraday-Effizienzen für alle analysierten gasförmigen Produkte in den CO₂-Reduktionsexperimenten wurden typischerweise Werte von deutlich unter 100 % gefunden. Für eine vollständigere Bestimmung der Elektrolyseprodukte wurden daher in einem nächsten Schritt

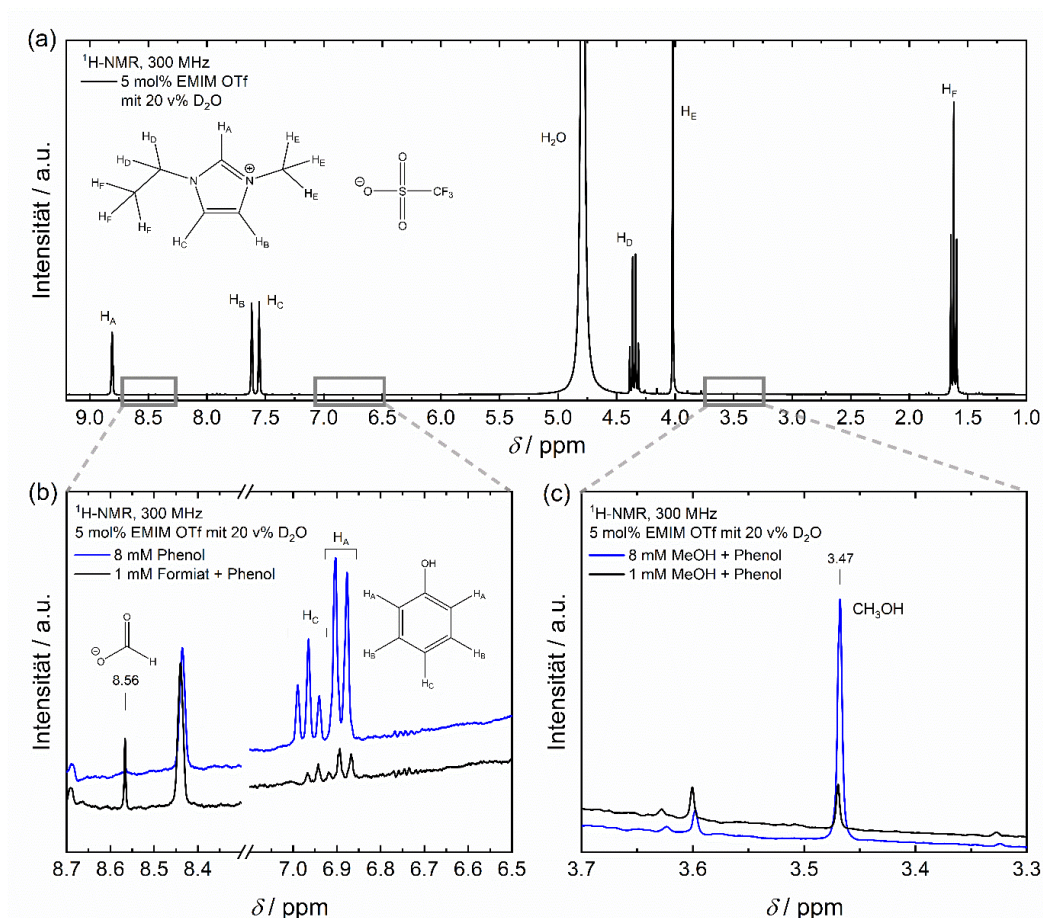


Abbildung 15. Analyse von CO₂-Reduktionsprodukten mittels NMR-Spektroskopie mit Phenol als internem Standard. **(a)** ¹H-NMR-Spektrum einer 5 mol% Lösung von EMIM OTf (mit 20 v% D₂O) mit Zuordnung der Protonensignale zur Struktur des EMIM-Kations. **(b-c)** Protonensignale von **(b)** Formiat und Phenol (interner Standard) bzw. **(c)** Methanol bei Konzentrationen von jeweils 8 mM und 1 mM in einer 5 mol% EMIM OTf-Lösung mit 20 v% D₂O.

Analysenmethoden für die Detektion flüssiger bzw. gelöster Produkte, wie etwa Ameisensäure, Methanol oder Formaldehyd implementiert und erprobt. Die Anwendung flüssig- oder gaschromatographischer Methoden zur Analyse der Elektrolytlösungen wurde dabei durch die Präsenz der hochsiedenden ILs und die damit einhergehende hohe Konzentration an gelösten Ionen erheblich erschwert. Besonderes Augenmerk wurde daher auf eine mögliche Anwendung spektroskopischer Detektionsmethoden gelegt.

Für die Analyse von Ameisensäure (HCOOH), wurde eine Methodik auf Basis von Ionenchromatographie (IC) an einem Thermo Scientific Dionex ICS-5000 Ionenchromatograph entwickelt. Zusätzlich wurde für die Detektion von Alkoholen, wie Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH) oder 1-Propanol (1-PrOH), eine Methode für die Detektion mittels GC mit Flüssigkeitsinjektion an einem Thermo Scientific Trace 1310 Gaschromatographen entwickelt. Für beide Methoden wurden Kalibrierkurven für die verschiedenen Produkte erstellt, um eine Quantifizierung aus den CO₂-Reduktionsexperimenten am IAP und LIOS zu ermöglichen. Beide Methoden wurden erfolgreich für die Quantifizierung von Produkten aus der CO₂-Reduktion in wässrigen Elektrolytlösungen mit anorganischen Salzen (z.B. 0,1 M KHCO₃-Lösung) eingesetzt.

Da für die Anwendung der IC und GC mit Flüssigkeitsinjektion an den Systemen am LIOS eine Inkompatibilität mit auf ionischen Flüssigkeiten basierenden Elektrolytlösungen festgestellt wurde, wurde zusätzlich eine spektroskopische Detektionsmethode auf Basis von Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) für CO₂-Reduktionsprodukte entwickelt. Dazu wurde ¹H-NMR-Spektroskopie an einem Bruker Avance 300 NMR-Spektrometer (300 MHz) eingesetzt. Um die Eignung der Methode für die Produktanalyse zu prüfen, wurden Standardlösungen mit definierten Konzentrationen an Natriumformiat und MeOH in einer IL-basierten Elektrolytlösung analysiert. Um das Locken und Shimmen des NMR-Spektrometers zu ermöglichen, wurden den Lösungen 20 v% Deuteriumoxid (D₂O) zugesetzt. Zusätzlich wurde der zu analysierenden Lösung ein interner Standard mit genau definierter Konzentration zugesetzt, um mittels der Protonenanzahl (entsprechend der Peak-Integrale) eine Quantifizierung der analysierten Produkte zu ermöglichen. Verschiedene Moleküle, die Protonen mit einer charakteristischen chemischen Verschiebung, welche keine Überlappung mit jenen von erwarteten CO₂-Reduktionsprodukten bzw. den Ionen der ionischen Flüssigkeit (siehe Abbildung 15a für EMIM OTf) zeigt, wurden als interne Standards erprobt (Coumarin, Anilin, Phenol). Phenol stellte sich durch die aromatischen Protonen mit charakteristischer chemischer Verschiebung und Aufspaltungsmuster als vielversprechender Standard heraus (Abbildung 15b). Zur Validierung der Produktbestimmung mittels des Phenols als internem Standard in der NMR-Spektroskopie, wurden die Protonenintegrale (Basislinien-korrigiert) von Formiat (Abb. 15b), Methanol (-CH₃, Abb. WP15c), sowie Phenol (-H_C), bei einer definierten Konzentration aller Substanzen von 1 mM, verglichen. Das Integralverhältnis aus der Messung ergaben für Formiat:MeOH:Phenol = 1:2,81:0,96, welches nahe am erwarteten Verhältnis von 1:3:1 liegt.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde zusätzlich Dimethylsulfoxid (DMSO) als interner Standard getestet, mit dem sich eine bessere Reproduzierbarkeit der quantifizierten Werte zeigte. Weiters ist DMSO im Vergleich zu Phenol ungiftig, leichter handhabbar und chemisch stabiler. Das ¹H-NMR Spektrum einer 100 mM Standardlösung der Analytmoleküle Ameisensäure (HCOOH), Methanol (MeOH) und Ethanol (EtOH), mit dem internen Standard DMSO in einer 5 mol% Lösung der ionischen Flüssigkeit EMIM OTf ist in Abbildung 16 (a) dargestellt. Das Protonensignal von DMSO liegt mit einer chemischen Verschiebung von 2.72 ppm in einem Bereich, der weder mit den Signalen der Analyte noch mit jenen von EMIM OTf

überlappt und eignet sich daher sehr gut als interner Standard. Abbildung 16 (b) zeigt die ^1H -NMR Spektren von Formiat-Standardlösungen in 5 mol% EMIM OTf und einer 5 mol% EMIM OTf Elektrolytlösung nach CO_2 -Reduktion an Gold-Blech (-1.2 V vs. SHE), jeweils mit DMSO als internem Standard. Dadurch konnten die Faradayeffizienzen (FE) für die CO_2 -Reduktion zu gelösten Produkten, wie beispielsweise HCOOH , bestimmt werden (Abbildung 16 (c)).

Da die Erwärmung von plasmonischen Nanostrukturen unter Bestrahlung mit Laserlicht einen Einfluss auf das Reaktionsgleichgewicht und die Kinetik der CO_2 -Umsetzung an der Oberfläche der Nanostrukturen

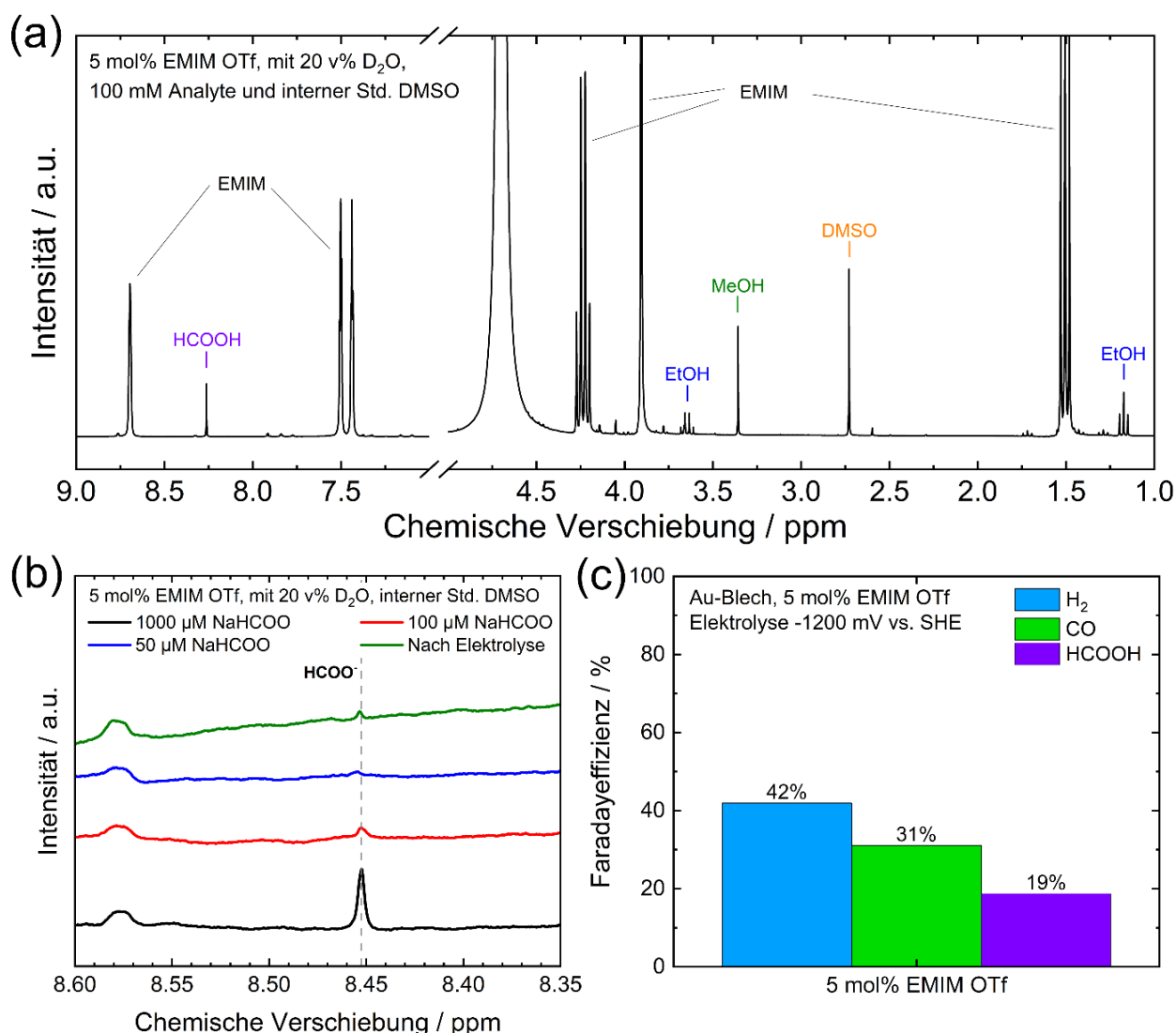


Abbildung 16. Produktdetektion mittels ^1H -NMR Spektroskopie mit DMSO als internem Standard. (a) ^1H -NMR Spektrum einer Lösung von 100 mM HCOOH , MeOH , EtOH und DMSO in 5 mol% EMIM OTf. (b) ^1H -NMR Spektren von Standardlösungen von Natriumformiat in 5 mol% EMIM OTf und einer 5 mol% EMIM OTf Elektrolytlösung nach Elektrolyse an Au-Blech (-1.2 V vs. SHE). (c) Faradayeffizienzen für Au-Blech in 5 mol% EMIM OTf aus (b).

ausüben kann, wurde eine Abschätzung der lokalen Erwärmung unter Belichtung von untersuchten plasmonischen Nanostrukturen mittels eines molekularen Thermometers durchgeführt. Als

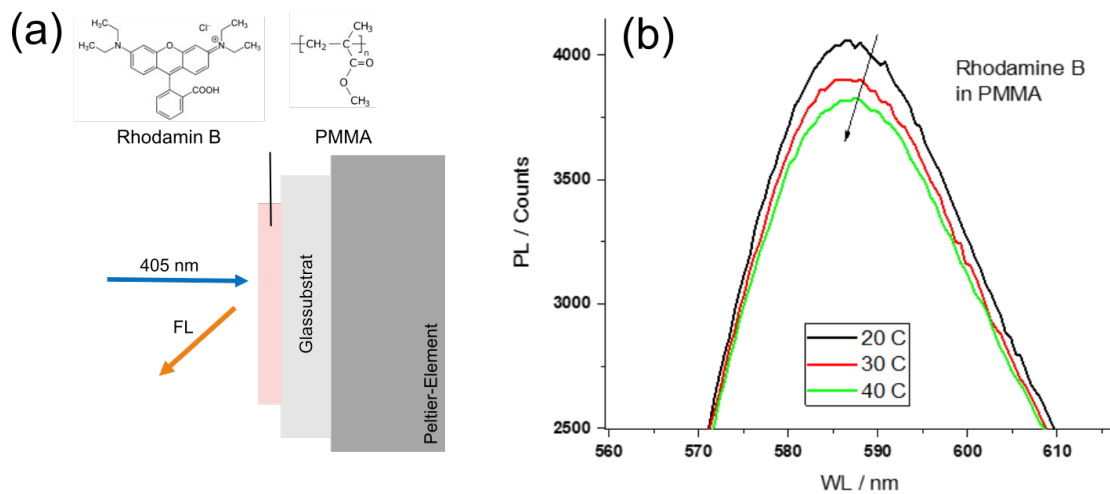


Abbildung 17. Einsatz von Rhodamin B in einer PMMA-Matrix als molekulares Thermometer zur Temperaturmessung via Veränderung der Fluoreszenzintensität. **(a)** Chemische Strukturen der verwendeten Materialien und schematischer Aufbau der Temperaturkalibrierung. **(b)** Fluoreszenz-Spektren von Rhodamin B in PMMA, gemessen bei verschiedenen Temperaturen des Peltier-Elements.

Temperaturindikator wurde das Molekül Rhodamin B verwendet, welches eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität zeigt.⁸ Filme von Rhodamin B, eingebettet (5 wt%) in einer Matrix aus Polymethylmethacrylat (PMMA), wurden mittels Spincoating auf Glassubstrate bzw. auf plasmonische Filme von nanoporösem Gold auf Cr/Glas aufgebracht. Mithilfe eines Heizelements wurde zunächst die Fluoreszenzintensität ($\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$) von Rhodamin B-PMMA-Filmen auf Glas bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Dabei wurde eine deutliche Verringerung der Intensität mit höherer Temperatur beobachtet (siehe Abbildung 17). Anschließend wurden Filme von nanoporösem Gold, beschichtet mit Rhodamin B-PMMA, mit 532 nm Laserlicht (bei $\sim 50 \text{ mW cm}^{-2}$) bestrahlt, und die Fluoreszenzintensität wurde direkt nach der Belichtung am selben Punkt auf der Probe bei $\lambda_{\text{Ex}} = 405 \text{ nm}$ gemessen. Dabei wurde keine signifikante Veränderung der Fluoreszenz-Intensität vor und nach der 532 nm-Belichtung beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass keine merkliche Erhitzung der nanoporösen Goldschicht durch die intensive Bestrahlung mit Laserlicht bei einer Wellenlänge von 532 nm verursacht worden war.

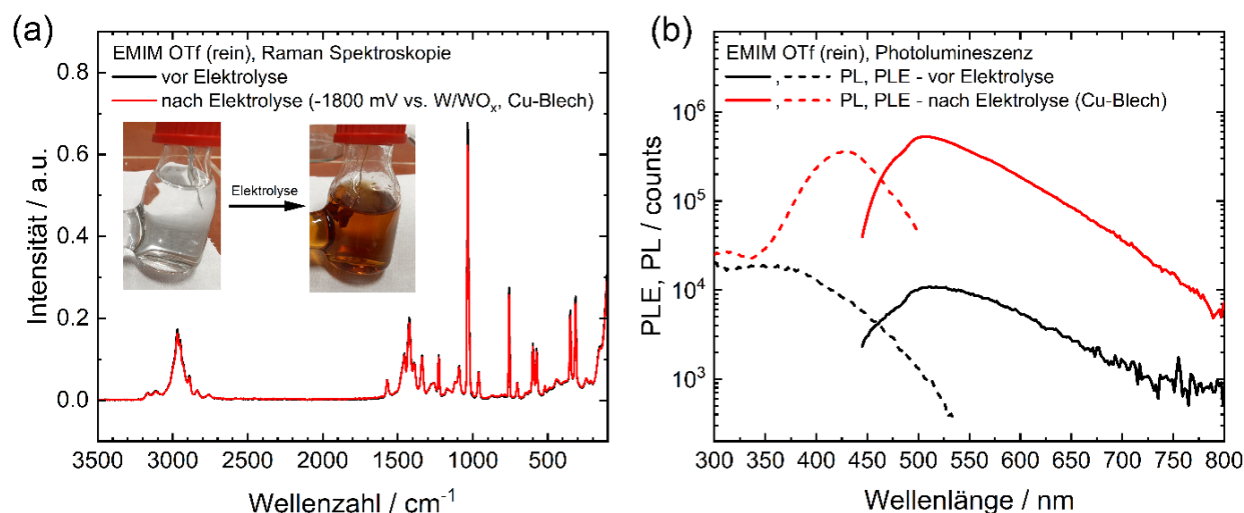


Abbildung 18. Spektroskopische Untersuchung der ionischen Flüssigkeit EMIM OTf vor und nach Elektrolyse. (a) Farbbänderung und Raman-Spektren ($\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$), und (b) Spektren der Photolumineszenz (PL, ($\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$) und Photolumineszenzanregung (PLE, ($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$) von EMIM OTf (rein) vor und nach dem Einsatz als Elektrolyt in der CO₂-Reduktion an Cu-Blech (-1800 mV vs. W/WO_x-Quasi-Referenzelektrode).

Spektroskopie an Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten – Untersuchung der ablaufenden Reaktionen

Bei den CO₂-Reduktionsexperimenten in reinen, EMIM-basierten ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyte zeigte sich beim Anlegen von hohen Reduktionspotentialen, unabhängig vom Elektrodenmaterial, eine deutlich sichtbare Farbänderung der ionischen Flüssigkeit von farblos zu braun (siehe Abbildung 18 (a)). Dies wurde auch bei Elektrolyse unter N₂-Sättigung beobachtet. Um die ablaufenden Reaktionen für diese Farbänderung zu untersuchen, wurden spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Raman Spektren, dargestellt in Abbildung 18 (a), zeigen trotz der deutlichen Farbänderung keine merkliche Veränderung der Spektren der ionischen Flüssigkeit EMIM OTf vor und nach der Elektrolyse an Cu-Blech. Die Spektren der Photolumineszenz (PL) und Photolumineszenzanregung (PLE) der ionischen Flüssigkeit zeigen hingegen eine deutliche Veränderung nach der Elektrolyse (siehe Abbildung 18 (b)). Die vor der Elektrolyse nur schwache Intensität des PL-Signals, mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 507 nm, steigt nach der Elektrolyse um mehr als eine Größenordnung an. Die PLE-Spektren zeigen das Entstehen einer intensiven PL-Anregungsbande mit einem Maximum bei 430 nm. Dies zeigt, dass sich bei stark reduktiven Potentialen eine im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierende und intensiv fluoreszierende Spezies bildet. Die praktisch unveränderten Raman-Spektren deuten jedoch darauf hin, dass bei der Reaktion entweder kaum strukturelle Änderungen der ionischen Flüssigkeit stattfinden, oder sich die emittierende Spezies nur in sehr geringer Konzentration bildet. Diese Ergebnisse dienen als Feedback für die Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten in AP 2.

Photo-elektrokatalytische Experimente an nanoporösen Kupferelektroden

Die am IAP hergestellten nanoporösen Kupferfilme (NP-Cu) wurden in AP 4 (photo-) elektrochemisch charakterisiert. Die Cyclovoltammetrie (CV)-Kurven (Abbildung 19 (a)) von NP-Cu Elektroden in 0.1 M

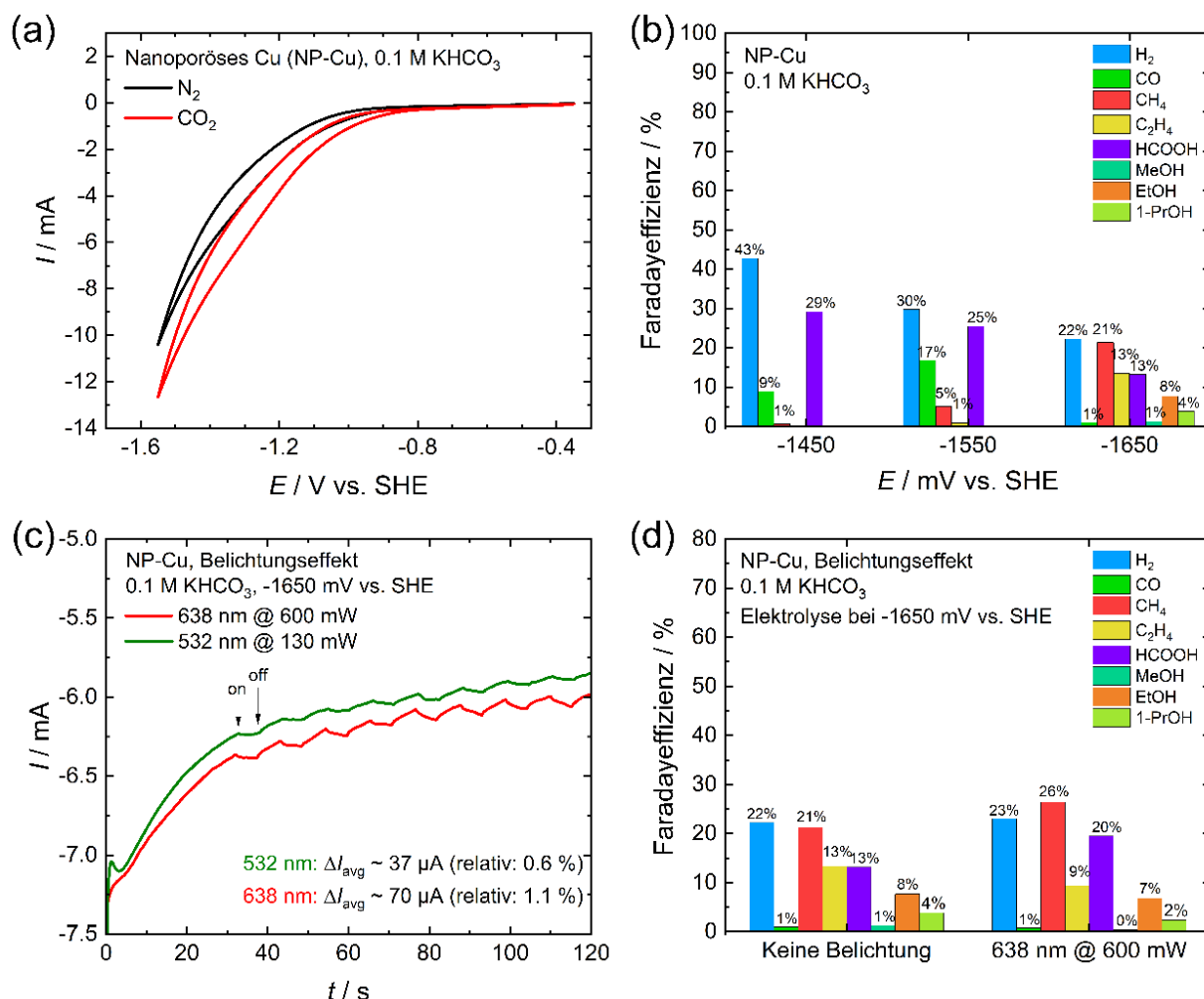


Abbildung 19. (Photo-)elektrochemische Charakterisierung von NP-Cu Elektroden. (a) CV-Kurven von NP-Cu nach Sättigung mit N₂ oder CO₂. (b) Faradayeffizienzen für die Produkte bei unterschiedlichen Potentialen. (c) Reduktionsstrom an NP-Cu bei on/off von Belichtung bei 638 nm (600 mW) oder 532 nm (130 mW). (d) Faradayeffizienzen ohne und mit konstanter Belichtung der Elektrode (638 nm, 600 mW).

KHCO₃ Elektrolytlösung zeigen einen leichten Anstieg des Reduktionsstroms bei Sättigung der Lösung mit CO₂ im Vergleich zu N₂. Die Faradayeffizienzen (FE) für die elektrochemische CO₂-Reduktion an NP-Cu, dargestellt in Abbildung 19 (b), zeigen die große Bandbreite an gasförmigen Reduktionsprodukten, wie CH₄, C₂H₄ oder CO, sowie gelösten Produkten wie HCOOH, EtOH und 1-Propanol, welche bei einem Potential von -1.65 V vs. SHE gemessen wurde. Bei niedrigeren Potentialen zeigen sich ein deutlicher Übergang hin zu den Zwei-Elektronen-Produkten CO und HCOOH, sowie eine stärkere H₂-Entwicklung.

Photo-elektrochemische Experimente wurden mittels Belichtung der NP-Cu Elektroden mit Laserlicht durchgeführt. In Abbildung 19 (c) ist der Reduktionsstrom an einer NP-Cu Elektrode bei periodischem Ein- und Ausschalten von Laserlicht bei 638 nm und 532 nm gezeigt. Bei eingeschaltetem Laserlicht zeigt sich bei beiden Wellenlängen ein geringer Anstieg des Stroms von ca. 0.6 % bei 532 nm und 1.1 % bei 638 nm relativ zum Strom ohne Belichtung. Zusätzlich wurden CO₂-Elektrolyseexperimente unter konstanter Laserbelichtung der NP-Cu Elektrode durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine leicht veränderte

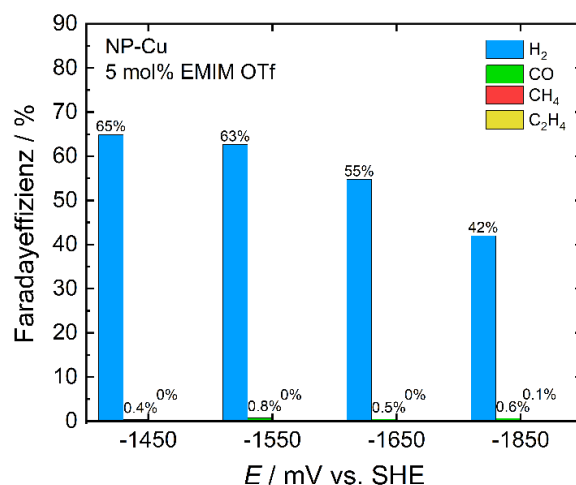


Abbildung 20. Faradayeffizienzen für NP-Cu in ionischer Flüssigkeits-basierter Elektrolytlösung. Faradayeffizienzen für die elektrochemische CO₂-Reduktion und H₂-Entwicklung an einer nanoporösen Cu Elektrode bei verschiedenen Reduktionspotentialen in einer 5 mol% Lösung von EMIM OTf in Wasser.

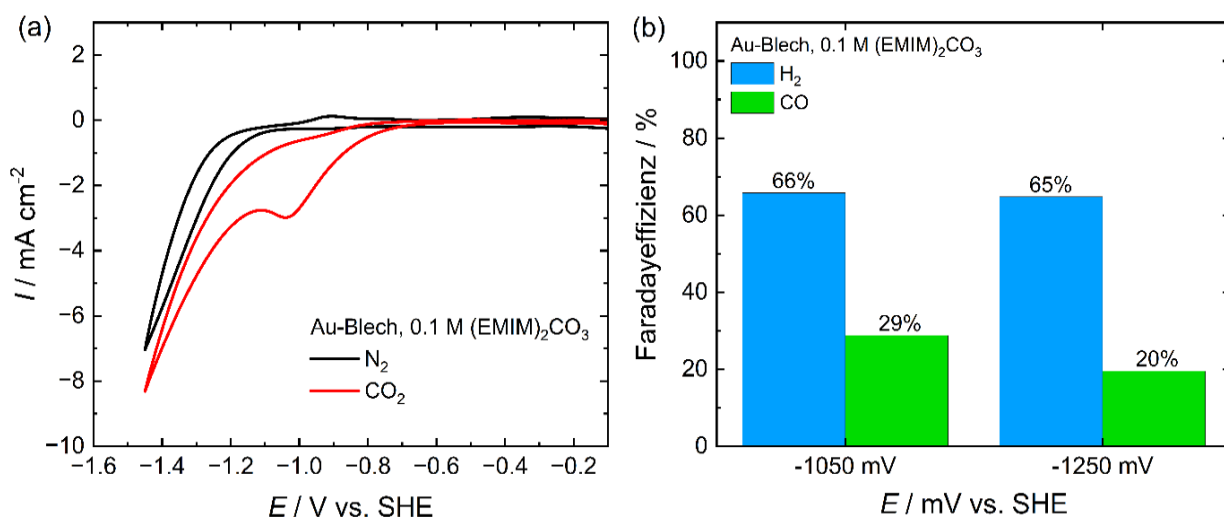


Abbildung 21. Elektrochemische Messungen an einer Gold-Blech Arbeitselektrode in 0.1 M (EMIM)₂CO₃ Elektrolytlösung. (a) CV-Kurven an Gold-Blech in 0.1 M unter N₂- und CO₂-Sättigung. (b) Faradayeffizienzen für die Wasserstoffentwicklungsreaktion und die CO₂-Reduktion zu CO bei Elektrolyse an Gold-Blech bei unterschiedlichen Reduktionspotentialen.

Produktverteilung unter Belichtung mit 638 nm Laserlicht bei einem Potential von -1.65 V, wie in **Abbildung 19 (d)** dargestellt. Der Anteil an C₂+-Reduktionsprodukten nimmt ab, während sich der Anteil an CH₄ und HCOOH erhöht.

Bei der CO₂-Reduktion an NP-Cu in ionischen Flüssigkeits-basierten Elektrolytlösungen wurden im Vergleich zu KHCO₃-Lösungen ein deutlicher Rückgang der CO₂-Reduktionsaktivität und ein starker Anstieg der H₂-Entwicklungsreaktion beobachtet (Abbildung 20).

CO₂-Reduktion in neuen ionischen Flüssigkeiten

Da Elektrolytlösungen von KHCO₃ in den vorausgegangenen Versuchen die beste Performance für die CO₂-Reduktion an Au- und Cu-Elektroden zeigten, wurde in AP 2 von proionic eine ionische Flüssigkeit

mit Carbonat-Anion, $(\text{EMIM})_2\text{CO}_3$, hergestellt. Die CV-Messungen, sowie die FE für die Elektrolyseprodukte sind in Abbildung 21 dargestellt. Die Cyclovoltammetrie-Kurven zeigen einen leichten Anstieg des Elektrolysestroms unter CO_2 -Sättigung der Lösung, sowie das Entstehen eines irreversiblen Reduktionspeaks bei einem Potential von etwa -1.05 V vs. SHE . Die CO_2 -Elektrolyse in der 0.1 M $(\text{EMIM})_2\text{CO}_3$ Lösung zeigt moderate Effizienzen von bis zu ca. 29 % für die Umwandlung zu CO .

Um weitere ionische Flüssigkeiten auf Basis des EMIM-Kations, mit guter Eignung für die CO_2 -Reduktion, identifizieren zu können, wurden in einem Vorversuch die Salze vielversprechender Anionen untersucht. Dabei wurde das Thiocyanat-Anion, in der Form von Kaliumthiocyanat (KSCN) gewählt. Als Elektrodenmaterialien wurden Gold-, Kupfer- und Nickel-Bleche untersucht. Die CV-Kurven der Elektrodenmaterialien in 0.1 M KSCN Lösung, unter N_2 - oder CO_2 -Sättigung der Lösung, sind in Abbildung 22 dargestellt. Für Au und Cu wurde ein mäßiger bis starker Anstieg des Reduktionsstroms unter CO_2 gemessen, während Ni ein Absinken des Reduktionsstroms unter CO_2 zeigt. Die FE zeigen für das Au-Blech Werte von bis zu 86 % und eine hohe Selektivität für die Reduktion von CO_2 zu CO . Die H_2 -Entwicklung ist dabei stark unterdrückt. Für das Ni-Blech wurde hingegen bei verschiedenen Potentialen praktisch ausschließlich H_2 -Entwicklung beobachtet. Das Cu-Blech zeigt in 0.1 M KSCN Lösung eine relativ starke Umwandlung von CO_2 zu HCOOH mit Effizienzen von bis zu 60 %, sowie CH_4 -Produktion bei höheren Potentialen.

Im nächsten Schritt wurden ionische Flüssigkeiten mit Thiocyanat und Thiocyanat-Analoga als Anionen untersucht. Dazu wurden die ionischen Flüssigkeiten EMIM SCN und EMIM DCA (DCA = Dicyanamid)

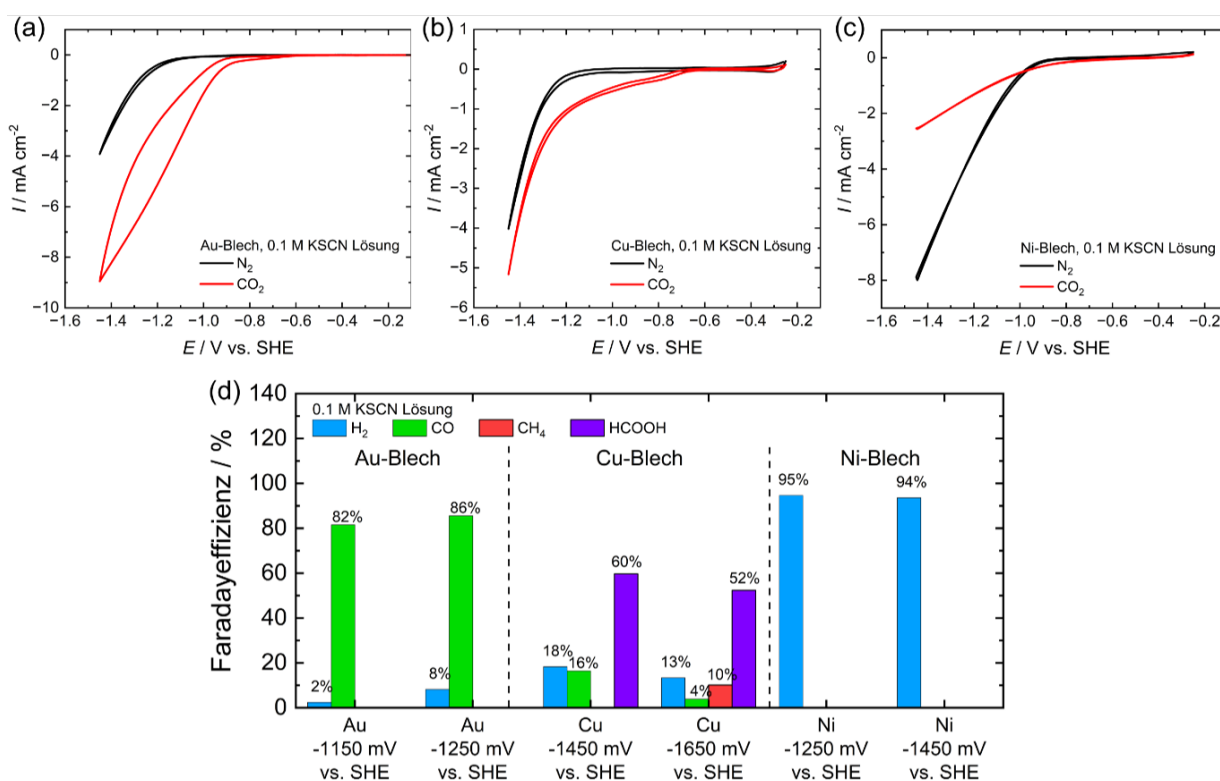


Abbildung 22. Elektrochemische Charakterisierung verschiedener Elektrodenmaterialien in KSCN-Elektrolytlösung. (a)-(c) CV-Kurven an (a) Gold-Blech, (b) Kupfer-Blech und (c) Nickel-Blech in 0.1 M KSCN Elektrolytlösung unter N_2 - oder CO_2 -Sättigung. (d) Faradayeffizienzen für Elektrolyseprodukte an den drei Elektrodenmaterialien in 0.1 M KSCN Lösung.

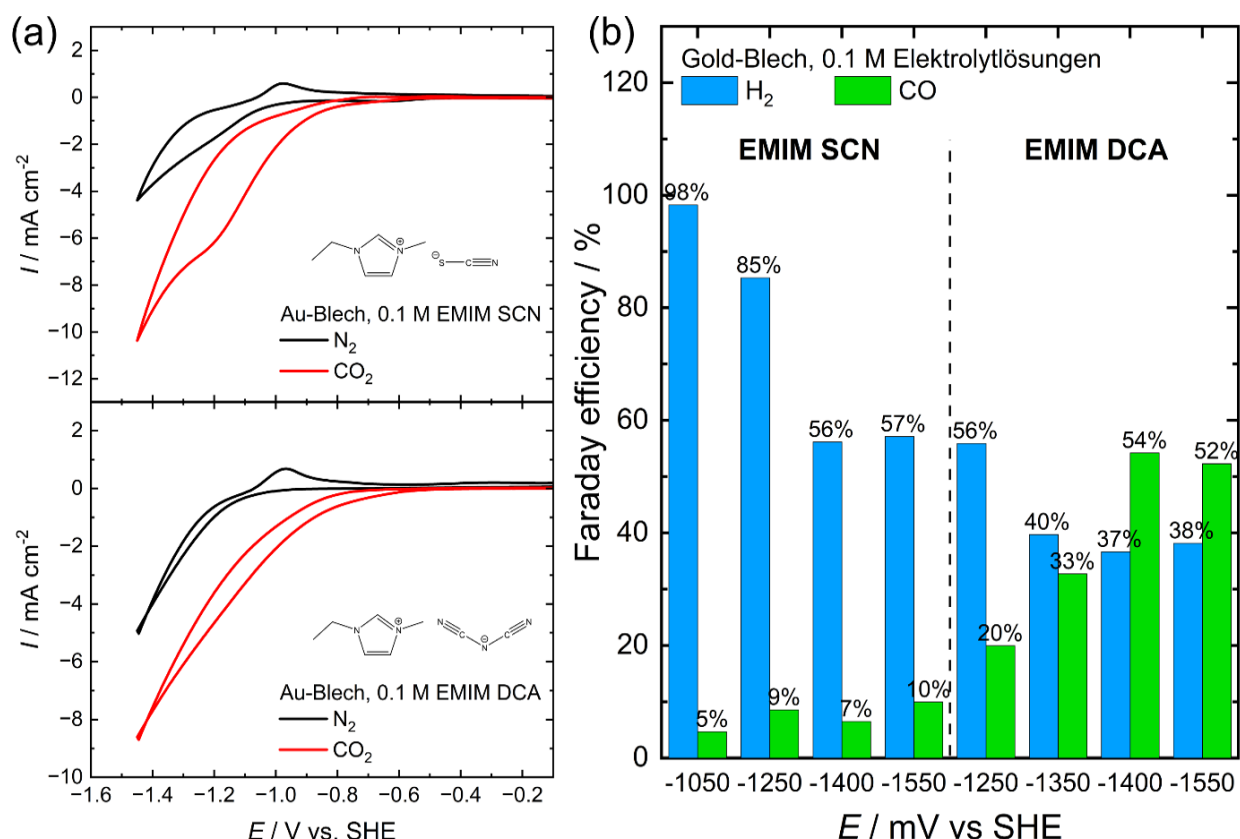


Abbildung 23. Elektrochemische Eigenschaften von 0.1 M Lösungen der ionischen Flüssigkeiten EMIM SCN und EMIM DCA. (a) CV-Kurven gemessen an Au-Blech in 0.1 M Lösungen von EMIM SCN und EMIM DCA unter N_2 - oder CO_2 -Sättigung. (b) Faradayeffizienzen für die Elektrolyseprodukte bei verschiedenen Reduktionspotentialen an Au-Blech in 0.1 M Lösungen von EMIM SCN und EMIM DCA.

von proionic bereitgestellt. Diese wurden als 0.1 M Elektrolytlösungen in H_2O an Au-Blech getestet. Die CV-Messungen an Au (Abbildung 23 (a)) zeigen einen Anstieg des Reduktionsstroms unter CO_2 -Sättigung, was auf eine Umwandlung des gelösten CO_2 hinweist. Im Gegensatz zu KSCN, zeigen die FE-Werte für die CO_2 -Reduktion (Abbildung 23 (b)) jedoch, dass für EMIM SCN besonders bei niedrigeren Potentialen fast ausschließlich H_2 -Entwicklung auftritt. Nur geringe Effizienzen zeigen sich für die Umwandlung von CO_2 zu CO . Anders als EMIM SCN, zeigt EMIM DCA eine Begünstigung der Umwandlung von CO_2 zu CO , wie FE-Werte von über 50 % demonstrieren.

Zusätzlich stellte sich der Säureüberschuss (SÜ) als essentiell wichtiger Parameter für die Performance der ionischen Flüssigkeiten in der CO_2 -Reduktion heraus. Bei einem SÜ von 0.6 % oder mehr wurde bei der Elektrolyse bereits nur noch H_2 -Entwicklung beobachtet.

Durch die große Bandbreite der von proionic bereitgestellten ionischen Flüssigkeiten konnte eine umfassende Übersicht der CO_2 -Reduktionseigenschaften von Gold in verschiedenen Elektrolytlösungen auf Basis ionische Flüssigkeiten angefertigt werden. Abbildung 24 zeigt eine Übersicht der FE-Werte für die CO_2 -Reduktion zu CO und die H_2 -Entwicklung an Au-Blech in 0.1 M Lösungen der ionischen Flüssigkeiten, sowie in reinen ionischen Flüssigkeiten, im Vergleich zu anorganischen Salzlösungen. Zusätzlich wurden für viele der ionischen Flüssigkeiten weitere Konzentrationen in wässriger Lösung, das Einstellen verschiedener pH-Werte, sowie die Zumischung von anorganischen Salzen getestet, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Abbildung dargestellt sind. Die Ergebnisse zeigen die

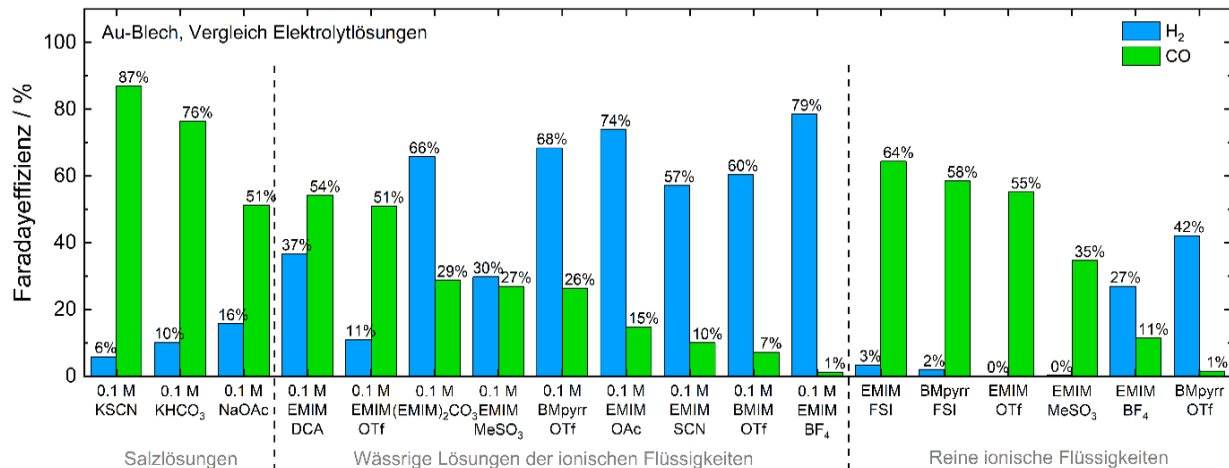


Abbildung 24. Übersicht über Faradayeffizienzen der CO₂-Reduktion zu CO und der Wasserstoffentwicklung verschiedener Elektrolytlösungen an Gold-Blech.

großen Unterschiede in den Auswirkungen der einzelnen ionischen Flüssigkeiten auf die CO₂-Reduktion an Gold und stellen wichtige Kriterien für den Einsatz dieser Materialien als Elektrolyte in der elektrochemischen und photo-elektrochemischen CO₂-Umwandlung dar.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Während der Laufzeit des Projektes konnten wichtige inhaltliche Ergebnisse erzielt werden:

- proionic konnte eine Reihe neuer ionischer Flüssigkeiten (IL) synthetisieren, um die bis dahin verwendeten, auf Tetrafluoroborat als Anion basierenden IL zu ersetzen und damit das Problem der Bildung von Flusssäure zu vermeiden.
- Durch systematische Optimierungen konnte auch das Problem von Verfärbungen der IF während elektrochemischer Prozesse in den Griff bekommen werden.
- Der Säuregehalt der IF stellte sich als eine besonders sensible Größe für den Einsatz der ionischen Flüssigkeiten in der CO₂-Reduktion heraus und konnte optimiert werden.
- Es konnte eine umfangreiche Übersicht über den Einfluss verschiedener ionischer Flüssigkeiten auf die CO₂-Reduktion an Goldelektroden gewonnen werden. Es stellte sich ein großer Einfluss des Anions der IF auf deren Eignung für die CO₂-Reduktion heraus. Zudem konnten die Auswirkungen weiterer Parameter wie pH-Wert, Säuregehalt und der Zusatz verschiedener anorganischer Salze zu Lösungen der ionischen Flüssigkeiten identifiziert werden.
- Plasmonische Nanostrukturen absorbieren Licht besonders effizient. Bisher galt in der Literatur die Devise, dass diese Nanostrukturen umso effizientere Katalysatoren darstellen, je kleiner ihre Strukturgrößen sind. Während des Projekts konnte jedoch gezeigt werden, dass es bei plasmonischen Nanopartikeln einen optimalen Durchmesser von 4 nm gibt. Darunter sinkt die Effizienz wieder. Der Grund für dieses Verhalten liegt an einer Coulombabstoßung von Ladungsträgern, was bisher in der Literatur nicht berücksichtigt worden ist.

- Im Labormaßstab wird in der Regel Gold als plasmonisches Material verwendet. Großtechnisch ist dieses wenig geeignet. Zahlreiche Versuche mit dem deutlich kostengünstigeren Kupfer führten zu guten, in vielen Fällen sogar besseren Ergebnissen als mit Gold. Durch eine Reihe von katalytischen Adatomen konnte die Selektivität der Produkte hin zu molekularem Wasserstoff, CO, Methan oder Alkoholen gesteuert werden.

5 Ausblick und Empfehlungen

Zusammenfassend hat das Projekt Plas-Ion-PhotoKat zahlreiche wichtige Details zum Verständnis einer plasmonischen Photokatalyse mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten geliefert. Ob diese sich langfristig gegen die etablierte Photovoltaik mit nachgeschalteter Elektrolyse bzw. elektrochemischer CO₂-Reduktion behaupten kann, müssen weitere Entwicklungen zeigen.

6 Literaturverzeichnis

- (1) Yu, S.; Wilson, A. J.; Heo, J.; Jain, P. K. Plasmonic Control of Multi-Electron Transfer and C-C Coupling in Visible-Light-Driven CO₂ Reduction on Au Nanoparticles. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 2189–2194. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b05410
- (2) Rosen, B. A.; Salehi-Khojin, A.; Thorson, M. R.; Zhu, W.; Whipple, S. T.; Kenis, P. J. A.; Masel, R. I. Ionic Liquid-Mediated Selective Conversion of CO₂ to CO at Low Overpotentials. *Science* **2011**, *334* (6056), 643–644. DOI: 10.1126/science.1209786
- (3) Yu, S.; Jain, P. K. Plasmonic photosynthesis of C1-C3 hydrocarbons from carbon dioxide assisted by an ionic liquid. *Nature Comm.* **2019**, *10*, 2022. DOI: 10.1038/s41467-019-10084-5
- (4) Yu, S.; Jain, P. K. Selective Branching of Plasmonic Photosynthesis into Hydrocarbon Production and Hydrogen Generation. *ACS Energy Letters* **2019**, *4*, 2295–2300. DOI: 10.1021/acseenergylett.9b01688
- (5) Yu, S.; Jain, P. K. The Chemical Potential of Plasmonic Excitations. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 2085–2088. DOI: 10.1002/anie.201914118
- (6) Garai, M.; Diethör, S.; Mayr, F.; Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S.; Klar, T. A. Redox-Chemical Electron Storage on Sub-5nm Gold Nanoparticles Compromised by Coulomb Repulsion. *Journal of Physical Chemistry C* **2025**, *129*, 6322–6331. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c01200
- (7) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* **1994**, *39* (11-12), 1833–1839.
- (8) Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* **2012**, *4* (15), 4301–4326 DOI: 10.1039/C2NR30764B

7 Anhang

Im Rahmen des Projektes wurde ein Demonstrationsvideo erstellt:

<https://www.youtube.com/watch?v=xfjCQOe4fll&t=3s>

8 Kontaktdaten

Projektleitung: Johannes Kepler Universität
Institut für Angewandte Physik
Prof. Dr. Thomas A. Klar
Altenberger Straße 69
4040 Linz
0732 2468 9400
thomas.klar@jku.at
<https://www.jku.at/en/institute-of-applied-physics/>

Projektpartner: Johannes Kepler Universität
Institut für Physikalische Chemie und
Linzer Institut für organische Solarzellen
Prof. Dr. Serdar Sariciftci
<https://www.jku.at/en/institute-of-physical-chemistry-and-linz-institute-for-organic-solar-cells/>

Projektpartner: proionic GmbH
Dr. Markus Damm
<https://www.proionic.com/>