Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

E4MeWi – Energieeffiziente Erneuerbare-Energien-basierte Methanol-Wirtschaft

FKZ: 03EI3035B PT-Bearb.: Sperling

Zuwendungsempfänger: Ruhr-Universität Bochum

Projektleiter: Prof. Dr. Ulf-Peter Apfel
Laufzeit des Vorhabens: 1.11.2020 - 30.4.2024

Autoren: Prof. Dr. Ulf-Peter Apfel, Dr. Sebastian Sanden
Fassung vom: 19.11.2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

TEIL I: Kurzbericht

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Ein neuartiges Verfahren wurde vorgestellt, welches Synthesegas (CO/H_2) nutzt, um Methanol mittels neuartiger homogener Katalysatoren herzustellen, welche in Kooperation mit CreativeQuantum und dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) entwickelt werden. Für das hierfür erforderliche Synthesegasgemisch soll ein elektrolytisches Verfahren genutzt werden, welches in Zusammenarbeit von CreativeQuantum und der Ruhr-Universität Bochum entwickelt wird.

An der Ruhr-Universität Bochum und Fraunhofer UMSICHT sollte dazu die Optimierung und Testung der CO_2-Elektrokatalyse von neuartigen Metallsulfid-basierten Katalysatoren zu Syn-Gas (Produktgasmix: $2H_2 : 1CO$) durchgeführt werden. Ziel ist es, einen Gasdiffusionselektrodenverbund bereitzustellen, welcher bei einer Elektrodenfläche von 250 cm^2 eine Zellspannung von 3 V pro Zelle bei 300 mA cm^{-2} erzielt.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

Während kommerzielle Elektrolysesysteme für die Wasserstoffentwicklung bereits verfügbar sind, existieren energieeffiziente Elektrolyseure für die CO_2 Reduktion nicht über das Prototypenstadium hinaus. (Adegoke and Maxakato 2022) Erst in jüngster Zeit hat die Verwendung von Membranelektrodenverbünden für die CO_2 Reduktion eine weitere Verbreitung gefunden. Nur vereinzelt konnten jedoch ökonomisch günstige Zellpotentiale von < 4V bei 300 mA cm^{-2} erzielt werden. (Masel et al. 2021) Außerdem beschränken sich die meisten Elektrolyseure auf eine Elektrodenfläche von < 5 cm^2. Deshalb wurden hier Prozessparameter gewählt (250 cm^2 Elektrodenfläche, 3 V pro Zelle bei 300 mA cm^{-2}), die einer industriellen Anwendung entsprechen.

3. Ablauf des Vorhabens

An der Ruhr-Universität Bochum und Fraunhofer UMSICHT wurden die Testung und Optimierung der CO_2-Elektrokatalyse an Metallsulfidelektroden durchgeführt. Hierbei sollte der bekannte Katalysator $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ (Pentlandit) in einen kontinuierlichen Hochdruckelektrolyseprozess integriert und die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrodenverbundes optimiert werden. (AP 4.2) Gleichzeitig wurden durch theoretische Vorhersagen von Creative Quantum weitere vielversprechende Katalysatorkompositionen ermittelt und an der Ruhr Universität synthetisiert. (AP 4.1) Um ein Up-scaling der neupräparierten Katalysatoren zu gewährleisten, trug das Fraunhofer Institut UMSICHT zur Entwicklung und Analyse der Katalysatorschichten bei und untersuchte die Anwendung von Spray Coating-Techniken für die Herstellung von Elektroden (AP 4.3). Zuletzt soll der einsatzfähige Elektrolyseur-Stack zur CO_2 Reduktion am Standort Chemiepark Bitterfeld unter Realbedingungen getestet werden. (AP 4.4)

4. Wesentliche Ergebnisse

Obwohl der bekannte Katalysator $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ (Pentlandit) eine vielversprechende CO-Produktion in organischen Lösemitteln erreichen konnte, war es nicht möglich diese Ergebnisse in einen Zero-Gap Aufbau mit einem Gasdiffusionselektrodenverbund für einen wirtschaftliche Anwendbarkeit zu transferieren. (Pellumbi et al. 2020) Daher wurde der Fokus folgend auf ein Katalysatorscreening von verschiedenen Metallkompositionen mit Hilfe von Creative Quantum gelegt. Bei den quaternären Thiospinellen $Ag_2FeSn_3S_8$ and $Cu_2FeSn_3S_8$ gelang der Transfer von einer Elektrolyse in organischen Lösungsmitteln zu einer Zero-Gap Zelle mit faradayschen Effizienzen (FE) von 22% für CO und 52% H_2 bei 3.5 V und 100 mA cm^{-2} unter der Verwendung von $Ag_2FeSn_3S_8$. Die eingehende Analyse der Elektroden nach der Applikation von 100 mA cm^{-2} durch XPS, PXDR, SEM/EDX und Mößbauerspektroskopie ergab, dass das Katalysatormaterial sich zu elementarem Silber, FeS_2 und SnS_2/SnO_2 zersetzt hatte. Eine Modellierung der Oberflächen und Bindungsenergien von CO via DFT durch Creative Quantum weist auf Cu und Ag als die aktiven Zentren des Katalysators hin. Die angestrebte 3V Zellspannung bei 300 mA cm^{-2} konnten anschließend in Elektrolyseuren von einer Größe von 12.6 cm^2 demonstriert werden mittels eines Elektrodenverbundes auf Silbernanopartikelbasis.

TEIL II: Eingehende Darstellung

1. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der Katalysator $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ (Pentlandit) ermöglichte in einem H-Typ Elektrolyseur eine quantitative Umsetzung (Faraday-Effizienz) von CO_2 zu CO bei -100 mA cm^{-2}. Jedoch konnte trotz der verringerten Aktivität von Wasser in einem Gasdiffusionselektrodenverbund in Form einer „Zero-Gap“ Zelle nur faradaysche Effizienzen hinsichtlich von CO mit <1 % FE_{CO} bei 50 mA cm^{-2} erzielt werden. Das grundlegende Leistungspotential von Metallsulfiden als Elektrokatalysatoren kann dennoch als etabliert angesehen werden. Deshalb wurde von der weiteren Nutzung dieses Katalysators abgesehen und der Fokus stattdessen artverwandte Klassen einschließlich neuer Synthesewege für Cu, Co, Ag, Ni-haltige Metallsulfide via Fällungen, Hochtemperaturreaktionen und mechanochemischen Methoden etabliert. Hierbei zeigten vor allem Ni_3S_4 und $Ag_2FeSn_3S_8$

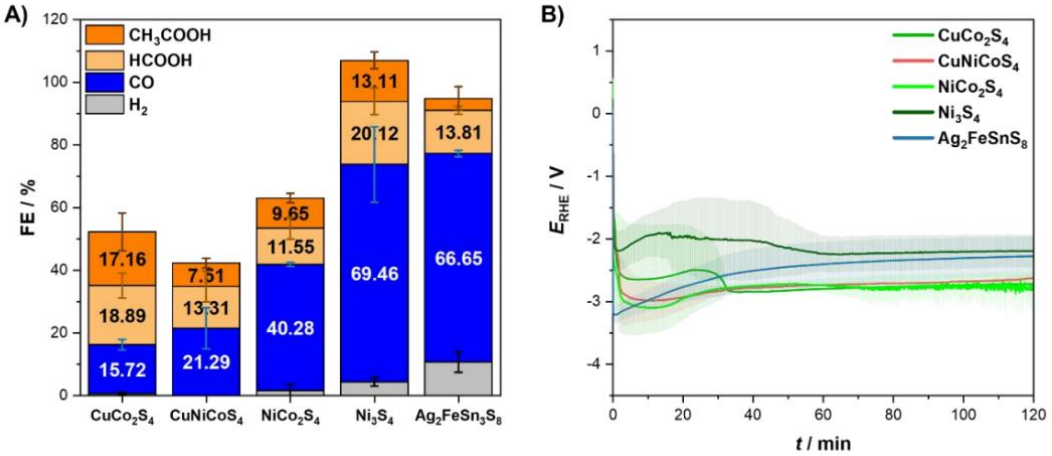

Abbildung 1, Darstellung von A) der gemittelten FE und B) der Halbzellenpotenziale für eine zweistündige chronopotentiometrische CO_2-Elektrolyse bei -1,41 mA cm^{-2} unter Verwendung der synthetisierten Thiospinelle $CuCo_2S_4$, $CuNiCoS_4$, $NiCo_2S_4$, Ni_3S_4 und $Ag_2FeSn_3S_8$ in einer H-Zelle gefüllt mit einem Elektrolyten basierend auf 0,1 M $TBAPF_6$ in Acetonitril.

vielversprechende Resultate bezüglich der CO-Ausbeute (Abbildung 1). Die schwankenden Halbzellpotentiale der Ni_3S_4 Elektrode suggerierten eine mögliche Instabilität des Katalysators und der stabilere Katalysator $Ag_2FeSn_3S_8$ wurde zusammen mit seinem Kupferanalog $Cu_2FeSn_3S_8$ in Zero-Gap Zellen implementiert. Für bismuthaltige Metallsulfide wurde in den virtuellen High-Through-Put Screenings geeignete CO-Bindungsenergien vorhergesagt, aber bei der elektrochemischen Testung wurde stattdessen eine $HCOO^-$ Produktion nachgewiesen, welche Bi-haltige Katalysatoren untauglich für die Syn-Gas Produktion macht.

$Ag_2FeSn_3S_8$ und $Cu_2FeSn_3S_8$ konnten im Vergleich zum Pentlanditen $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ von dem Einsatz in einem organischen Elektrolyten in einen Gasdiffusionselektrodenverbund überführt werden. In einem H-Zelltyp Aufbau in MeCN konnte $Ag_2FeSn_3S_8$ 73% FE_{CO} und 4 % FeH_2 erzielen und $Cu_2FeSn_3S_8$ 63% FE_{CO} und 27 % FeH_2. Die Implementierung dieser Katalysatoren in einem Zero-Gap Elektrolyseur ergab für $Cu_2FeSn_3S_8$ und $Ag_2FeSn_3S_8$ Synthesegasgemische von 1,3 bzw. 2,4 H_2 : CO (28 und 22% FE_{CO}) bei bis zu 100 mA cm^{-2}, welches einer Ausbeute nahe der Projektziele entspricht (Abbildung 2). Jedoch sind nach einer einstündigen Elektrolyse bei 50 mA cm^{-2} bzw. bei 100 mA cm^{-2} die Elektroden laut PXRD zu metallischem Cu oder Ag reduziert, und die Elektrodenoberfläche ist laut XPS-Analyse arm an Sulfid, aber reich an Metalloxiden.

Obwohl beide Metallsulfide unter stark reduktiven Bedingungen nur metastabil sind, deutet der allmähliche Anstieg von FE_{CO} während der Elektrolyse auf die mögliche Verwendung dieser

Materialien als Pre-Katalysatoren hin, welche sich unter der angelegten Spannung zu den aktiven Spezies umwandeln. Ein Vergleich der simulierten CO-Bindungsenergien auf Metallsulfid- und Oxidoberflächen zeigt Sn als Schwachstelle im Metallsulfidgitter, die zur Degradation führt, und als ungeeignete Bindungsstelle für CO selbst auf einer oxidierten Oberfläche. Die katalytischen Bindungsstellen für CO_2RR auf der mutmaßlich oxidierten Katalysatoroberfläche sind Cu and Fe im Falle von $Cu_2FeSn_3S_8$ und Ag oder Fe für $Ag_2FeSn_3S_8$.

Aufbauend auf der spektroskopischen Bestimmung der Zersetzungsprodukte beider Katalysatoren wurden die beiden wahrscheinlichsten Zersetzungswege mittels DFT durch Creative Quantum modelliert, und die vorgeschlagenen Metallsulfidphasen stimmten gut mit den beobachteten Mineralphasen nach der Elektrolyse überein. Diese bestehen vorwiegend aus metallischem Cu und Silber sowie zusätzlich FeS_2 und SnS_2 basierend auf Analysen mit XPS, PXDR, SEM/EDX und Mößbauerspektroskopie.

Zusätzlich wurde für die Synthese von $Ag_2FeSn_3S_8$ und $Cu_2FeSn_3S_8$ ein neuartiger, kombinatorischer Syntheseweg in Form von mechanochemischer Synthese und Hochtemperatursynthese entwickelt, welcher die Synthesedauer auf wenige Stunden beschränkt. Diese Syntheseroute wurde auch für die folgende Iteration des Katalysatorscreenings genutzt, welche sich an den vorherigen Resultaten orientiert, dass Ag und Cu die katalytischen Bindungsstellen auf den Elektrodenoberflächen sind.

Im Rahmen des Projektes wurden drei weitere, neuartige Katalysatoren synthetisiert, charakterisiert

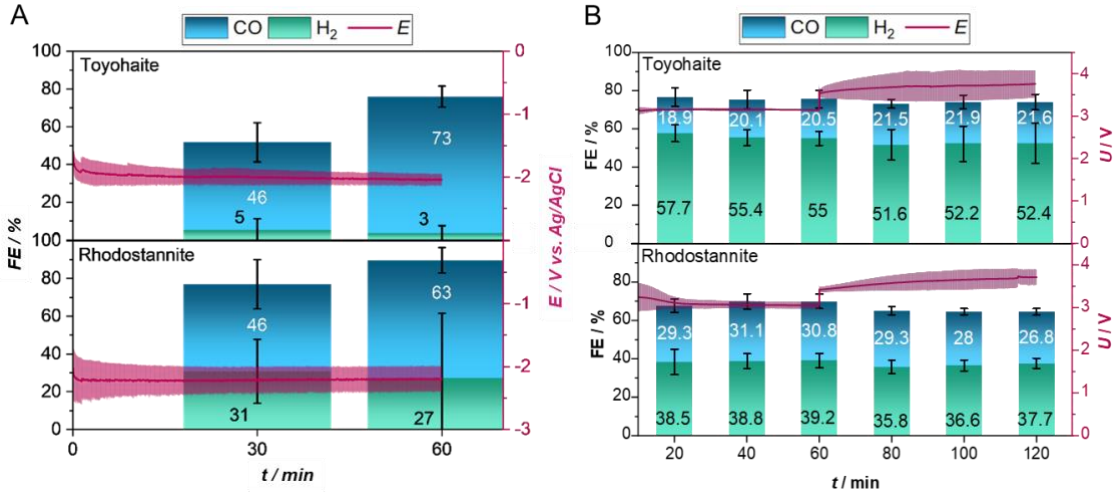

Abbildung 2, Darstellung der gemittelten faradayschen Effizienzen und Halbzellenpotenziale vs. RHE in V von AgCuS (A), Ag_3CuS_2 (B) und Ag_5CuS_4 (C).

und auf ihre CO_2RR Aktivität getestet, als auch weitere Optimierungen an Gasdiffusionselektroden durchgeführt. Da diese Katalysatorsysteme noch nicht publiziert wurden, wird daher wird in diesem Bericht von einer detaillierten Beschreibung abgesehen.

Ausgehend von den erreichten 27% FE_{CO} und 37% FE_{H2} bei 3.5 V mit dem hier präparierten $Cu_2FeSn_3S_8$, würde bei einer Stromdichte von 100 mA cm^{-2} und einer Elektrodengröße von 250 cm^2 eine Energieeffizienz von 27% erreicht werden, mit 13.9 kWh für 1 Nm^3 Syngas. In einer Messreihe, in welcher 25 nm Silbernanopartikeln auf einer vergleichbaren Diffusionslage eingesetzt wurden, wurde eine FE_{CO} von 85 % bei 300 mA cm^{-2} und einer Zellspannung von 3 V erreicht. Bei Extrapolation auf eine Elektrodengröße von 12.6 cm^2 auf 250 cm^2 eine Energieeffizienz von 46 % und einen spezifischen elektrischen Energieverbrauch von 7,7 kWh/Nm^3 (Syn-Gas) zu erwarten. Hiermit wären die Vorgaben hinsichtlich der Stromdichte und Zellspannung des Antrages erfüllt,

obgleich nur mit einem Katalysator basierend auf Silbernanopartikeln. Die finale Testung im skalierten Reaktor konnte wegen Lieferschwierigkeiten von Zellteilen für die 250 cm^2 Elektrolyseure und Defekte an den eingesetzten Gaschromatographen nicht innerhalb des Projektzeitraumes komplett abgeschlossen werden.

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die geleisteten Arbeiten entsprechen der ursprünglichen Planung unter AP 4.1 dahingehend, dass der geplante CO_2RR Katalysator $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ nach der entsprechenden Testung und Analyse stattdessen für die Wasserstoffentwicklung eingesetzt wurde. (Tetzlaff et al. 2021; Smialkowski et al. 2022) Da $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ als CO_2RR Katalysator nicht die gewünschte Selektivität für CO aufwies (AP 4.1), wurde zunächst der Fokus auf das elektrochemische Screening gelegt (AP 4.2), welches durch die Simulation der Oberflächen durch die Creative Quantum Gmbh begleitet wurde. Mehrere Iterationen des Katalysatorscreenings wurden unternommen und die dadurch gewonnen Informationen bezüglich der Stabilität werden als wegweisend für die Optimierung von Metallchalkogenid-basierten Elektrodenverbünden erachtet. Zusätzlich wurden Skalierungswege für die Materialsynthese und Herstellung von Elektrodenverbünden sowie Elektrolyseuren etabliert.

3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Hinblick auf die erreichte Energieeffizienz der Elektrolyseure ist die notwendige Vorarbeit für die Implementierung der hier aufgeführten Katalysatoren in eine größere Demonstratoranlage erbracht worden. In dem geplanten Folgeprojekt soll die Wirtschaftlichkeit des Elektrolyseprozesses im Hinblick auf die Langzeitstabilität der hier getesteten Elektrodenverbünde nachgewiesen werden. Die hier gefunden sulfidischen Materialien bieten somit eine alternative zu den gängigen Katalysatoren in der Literatur (Ag, Cu) und besitzen prinzipiell eine höhere Resistenz hinsichtlich von Störstoffen wie z.B. H_2S in Industrieabgasen.

4. Bekanntgewordene Fortschritte Dritter

Es wurden bei der Literaturrecherche, während der Laufzeit des Projektes, keine weiteren Ergebnisse hinsichtlich der Nutzung von quaternären Thiospinellen und weiteren Metallsulfiden zur CO_2 Reduktion gefunden. Nur die Nutzung des binären Thiospinells Ni_2FeS_4 als CO_2RR Katalysator wurde bekannt und von der Testung dieses Katalysators wurde während des hier durchgeführten Katalysatorscreening abgesehen. (Simon et al. 2021)

5. Erfolgte bzw. geplante Veröffentlichung des Ergebnisses

Die oben ausgeführten Arbeiten an der Nutzung der quaternären Thiospinelle $Ag_2FeSn_3S_8$ und $Cu_2FeSn_3S_8$ als CO_2RR Katalysators sind in Form einer gleichnamigen Publikation („Insights into the electrochemical CO2RR performance and binding of small molecules on quaternary thiospinels $Ag_2FeSn_3S_8$ and $Cu_2FeSn_3S_8$“) bei ACS Inorganic Chemistry publiziert worden.
Die Ergebnisse der CO_2RR mit weiteren, hier nicht genannten, Metallsulfiden werden derzeit für eine weitere geplante Publikation ausgewertet.

Literaturverzeichnis

Adegoke, Kayode Adesina; Maxakato, Nobanathi Wendy (2022): Electrochemical CO2 conversion to fuels on metal-free N-doped carbon-based materials: functionalities, mechanistic, and technoeconomic aspects. In *Mater. Today Chem.* 24, p. 100838. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.100838.

Masel, Richard I.; Liu, Zengcai; Yang, Hongzhou; Kaczur, Jerry J.; Carrillo, Daniel; Ren, Shaoxuan et al. (2021): An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO2 electrolysis. In *Nat. Nanotechnol.* 16 (2), pp. 118–128. DOI: 10.1038/s41565-020-00823-x.

Pellumbi, Kevinjeorjios; Smialkowski, Mathias; Siegmund, Daniel; Apfel, Ulf-Peter (2020): Enhancing the CO2 Electroreduction of Fe/Ni-Pentlandite Catalysts by S/Se Exchange. In *Chemistry – A European Journal* 26 (44), pp. 9938–9944. DOI: 10.1002/chem.202001289.

Simon, Christopher; Zander, Judith; Kottakkat, Tintula; Weiss, Morten; Timm, Jana; Roth, Christina; Marschall, Roland (2021): Fast Microwave Synthesis of Phase-Pure Ni 2 FeS 4 Thiospinel Nanosheets for Application in Electrochemical CO2 Reduction. In *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (9), pp. 8702–8708. DOI: 10.1021/acsaem.1c01341.

Smialkowski, Mathias; Siegmund, Daniel; Stier, Kenta; Hensgen, Lars; Checinski, Marek P.; Apfel, Ulf-Peter (2022): Trimetallic Pentlandites (Fe,Co,Ni) 9 S 8 for the Electrocatalytical HER in Acidic Media. In *ACS Mater. Au* 2 (4), pp. 474–481. DOI: 10.1021/acsmaterialsau.2c00016.

Tetzlaff, David; Pellumbi, Kevinjeorjios; Puring, Kai junge; Siegmund, Daniel; Polet, Wigbert S. K.; Checinski, Marek P.; Apfel, Ulf-Peter (2021): Influence of the Fe : Ni Ratio in Fe x Ni 9-x S 8 (x=3–6) on the CO 2 Electroreduction. In *ChemElectroChem* 8 (16), pp. 3161–3167. DOI: 10.1002/celc.202100930.

Document control sheet

1. ISBN or ISSN	**2. type of document (e.g. report, publication)** Veröffentlichung (Publikation)
3. title E4MeWi – Energieeffiziente Erneuerbare-Energien-basierte Methanol-Wirtschaft	
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Ulf-Peter Apfel	**5. end of project** 30.04.2024
	6. publication date
	7. form of publication Document Control Sheet
8. performing organization(s) name, address Ruhr-Universität Bochum - Fakultät für Chemie und Biochemie - Lehrstuhl für Anorganische Chemie I	**9. orginators report no.**
	10. reference no. 03EI3035B
	11. no. of pages
12. sponsering agency (name, address) BMWK	**13. no. of references**
	14. no. of tables
	15. no. of figures
16. DOI (Digital Object Identifier)	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Ein neuartiges Verfahren wurde vorgestellt, welches Synthesegas (CO/H2) nutzt, um Methanol mittels neuartiger homogener Katalysatoren herzustellen, welche in Kooperation mit CreativeQuantum und dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) entwickelt werden. Für das hierfür erforderliche Synthesegasgemisch soll ein elektrolytisches Verfahren genutzt werden, welches in Zusammenarbeit von CreativeQuantum und der Ruhr-Universität Bochum entwickelt wird. An der Ruhr-Universität Bochum und Fraunhofer UMSICHT sollte dazu die Optimierung und Testung der CO2-Elektrokatalyse von neuartigen Metallsulfid-basierten Katalysatoren zu Syn-Gas (Produktgasmix: 2H2 : 1CO) durchgeführt werden. Ziel ist es, einen Gasdiffusionselektrodenverbund bereitzustellen, welcher bei einer Elektrodenfläche von 250 cm2 eine Zellspannung von 3 V pro Zelle bei 300 mA cm-2 erzielt.	
19. keywords CO2 Reduktion, Elektrosynthese, Sulfide	
20. publisher	**21. price**

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 2495432-6

Document control sheet

1. ISBN or ISSN	**2. type of document (e.g. report, publication)** Veröffentlichung (Publikation)
3. title E4MeWi – Energy-efficient renewable energy-based methanol economy	
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Ulf-Peter Apfel	**5. end of project** 30.04.2024
	6. publication date
	7. form of publication Document Control Sheet
8. performing organization(s) name, address Ruhr University Bochum - Fakultät für Chemie und Biochemie - Lehrstuhl für Anorganische Chemie I	**9. orginators report no.**
	10. reference no. 03EI3035B
	11. no. of pages
12. sponsering agency (name, address) BMWK	**13. no. of references**
	14. no. of tables
	15. no. of figures
16. DOI (Digital Object Identifier)	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract A novel process was presented that utilises synthesis gas (CO/H2) to produce methanol using new types of homogeneous catalysts, which are being developed in cooperation with CreativeQuantum and the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT). An electrolytic process is to be used for the synthesis gas mixture required for this, which is being developed in co-operation between CreativeQuantum and the Ruhr University Bochum. At the Ruhr University Bochum and Fraunhofer UMSICHT, the optimisation and testing of CO2 electrocatalysis of novel metal sulphide-based catalysts to syn-gas (product gas mix: 2H2 : 1CO) is to be carried out. The aim is to provide a gas diffusion electrode composite which achieves a cell voltage of 3 V per cell at 300 mA cm-2 with an electrode surface area of 250 cm2.	
19. keywords CO2 reduction, electrosynthesis, sulfides	
20. publisher	**21. price**

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 2495432-9