

# Power-to-Syngas – eine Schlüsseltechnologie für die Umstellung des Energiesystems?

Severin R. Foit, Izaak C. Vinke, Lambertus G. J. de Haart und Rüdiger-A. Eichel\*

Co-Elektrolyse · Festoxidelektrolyse · Kohlendioxid-  
Valorisierung · Power-to-X · Synthesegasproduktion

**D**urch Power-to-X-Konzepte sollte die Emission von Treibhausgasen bei zugleich stabiler Energieversorgung, sogar bei einem hohen Anteil an Stromerzeugung aus erneuerbaren Quellen, signifikant reduziert werden, was sie zu einem Eckpfeiler nachhaltiger Energiesysteme macht. Power-to-Syngas, die elektrochemische Konversion von Wasserdampf und Kohlendioxid mithilfe regenerativ erzeugter Elektrizität in Synthesegas für die Produktion synthetischer Treibstoffe und hochwertiger Chemikalien, eignet sich somit hervorragend für die Kupplung energieintensiver Sektoren wie „Verkehr und Transport“ und „chemische Industrie“. Durch Co-Elektrolyse hergestelltes Synthesegas ist daher für die Energiewende essenziell und bietet zudem die Möglichkeit zur CO<sub>2</sub>-Valorisierung und zum Schließen von Kohlenstoffkreisläufen. Im Folgenden werden Vorteile und gegenwärtige technische Einschränkungen der Tief- und Hochtemperatur-Co-Elektrolyse behandelt. Ein besseres Verständnis der Reaktionen und stabile, leistungsstarke Materialien sind für weitere Fortschritte der Co-Elektrolysetechnologie wesentlich.

## 1. Einleitung

In den letzten zehn Jahren wurden Technologien, die durch die Konversion von Solar- und Windenergie erneuerbar elektrischen Strom erzeugen, mit steigender Zahl in das Energiesystem implementiert, um so zu einem kohlenstoffarmen System zu kommen. Da die Energieversorgung aus diesen Quellen jedoch stark fluktuierend ist, führt ihr wachsender Anteil zu einer steigenden Diskrepanz zwischen Energiebereitstellung und Energiebedarf. Daher sind technische Lösungen dringend nötig, mit denen die Energie, sobald Strom im Überschuss vorhanden ist, gespeichert oder

vorteilhaft in anderen energieintensiven Sektoren als dem Stromverbrauch eingesetzt werden kann. Hier bieten sich die Sektoren „Verkehr und Transport“ sowie „Wärmeerzeugung“ besonders an, da auf sie etwa 80 % des Gesamtenergieverbrauchs entfallen (lediglich die verbleibenden 20 % gehen in die Stromerzeugung). Ein geeignetes Konzept der „Sektorenkupplung“ erfordert die Umwandlung elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen in andere Energieformen und ist demnach auf effiziente Umwandlungstechniken angewiesen. Solche Techniken werden im Allgemeinen unter dem Begriff „Power-to-X“ zusammengefasst, in dem X für das jeweilige Umwandlungsprodukt, z. B. thermische Energie („Power-to-Heat“) oder chemische Energie („Power-to-Gas oder Power-to-Liquids“), steht. Häufig wird auch eine am Endprodukt orientierte Terminologie wie „Power-to-Fuels“ oder „Power-to-Chemicals“ verwendet.

Bei der Suche nach Methoden zur effizienten Energieumwandlung spielt die Elektrochemie eine wesentliche Rolle, da sowohl Elektrolyseure als auch Brennstoffzellen die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie und umgekehrt ermöglichen.<sup>[1]</sup> Der elektrochemische Konversionspro-

[\*] Dipl.-Chem. S. R. Foit, Dr. I. C. Vinke, Dr. L. G. J. de Haart,  
Prof. Dr. R.-A. Eichel  
Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung,  
Grundlagen der Elektrochemie (IEK-9)  
52425 Jülich (Deutschland)  
Prof. Dr. R.-A. Eichel  
RWTH Aachen, Institut für Physikalische Chemie  
52074 Aachen (Deutschland)

zess besteht dabei im Wesentlichen aus der reversiblen Bildung und Brechung chemischer Bindungen. Am vielversprechendsten ist die gleichzeitige Spaltung von Wasser und Aktivierung von Kohlendioxid unter Bildung von Synthesegas. Dieses Verfahren wird als Co-Elektrolyse bezeichnet und im Folgenden beschrieben. Durch Co-Elektrolyse ist ein Power-to-Chemicals-Ansatz denkbar, der durch die Umsetzung von CO<sub>2</sub> und elektrischer Überschussenergie aus erneuerbaren Quellen zu Zeiten geringen Energiebedarfs eine nicht-spontane elektrochemische Reaktion zur Synthese von hochwertigen Chemikalien ermöglicht. Zu diesen Chemikalien zählen auch Kraftstoffe. Somit könnte die Co-Elektrolyse eine entscheidende Rolle bei der Umstellung unseres Energiesystems über die derzeitige Energiekonversion hinaus spielen, die auf einem reinen Wasserstoffkreislauf („Wasserstoffwirtschaft“) basiert.

## 2. Das Schlüsselkonzept hinter Power-to-Syngas

### 2.1. Synthesegas-Chemie und Kernmärkte

Synthesegas, dieses einzigartige Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, enthält die zur Erzeugung von organischen Premiumprodukten erforderlichen Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Es gilt als entscheidendes Zwischenprodukt zahlreicher großtechnischer Synthesen chemischer Grundbausteine (z. B. Wasserstoff, Ammoniak und Methanol) und petrochemischer Prozesse (Synfuels, synthetisches Erdgas, Hydroformylierung etc.). Die breitgefächerten Möglichkeiten der Weiterverarbeitung von

Synthesegas rechtfertigen den dafür etablierten Begriff „Synthesegas-Chemie“.

Die Synthesegas-Chemie ist für die Industriesektoren und Kernmärkte „Verkehr und Transport“, „Energiespeicher“ sowie „chemische Industrie“ und deren Basischemikalien wichtig.<sup>[2]</sup> Viele der dabei eingesetzten Verfahren existieren seit Jahrzehnten und werden dennoch stetig weiterentwickelt und optimiert (Abbildung 1). Daher sind die genutzten chemischen Umsetzungen bestens bekannt und die Synthesegas-Infrastruktur umfassend ausgebaut.

Die Vielfalt an Wegen, Synthesegas aus fossilen Brennstoffen zu erzeugen, entstand aus dem Bedarf, die Synthesegas-Quellen wegen ihrer weltweiten Verteilung und der globalen politischen Gegebenheiten zu diversifizieren. Weil das einzigartige Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff für die Petrochemie unentbehrlich ist, sind vielseitige Produktionsmöglichkeiten essenziell für ökonomische Unabhängigkeit und stabile Marktsituationen.

Nahezu jeder Kohlenwasserstoff kann als Ausgangsmaterial für die Produktion von Synthesegas durch partielle Oxidation, Dampfreformierung oder Vergasung genutzt werden. Die vorherrschenden Rohstoffe sind Erdgas, Erdöl und preisgünstige Kohle (hauptsächlich in China, Indien und Südafrika). Synthesegas aus Biomasse oder kommunalen Abfällen ist derzeit als vernachlässigbar anzusehen, kann sich jedoch als reizvoll für künftige nachhaltige Ansätze für dezentrale kleinskalige Anwendungen erweisen.<sup>[3]</sup>

Alle genannten Pfade erfordern umfangreiche Reinigungsschritte (Abscheiden von Ruß, Wasser, Kohlendioxid, Schwefelverbindungen sowie Anpassung des H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisses). Darüber hinaus basieren konventionelle Verfah-



Severin R. Foit studierte Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern und arbeitete nach dem Diplomabschluss am Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie der RWTH Aachen bei Prof. R. Palkovits über die Entwicklung von molekularen Feststoffkatalysatoren und deren Einsatz in der selektiven Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlendioxid. 2015 ging er ans Institut für Energie- und Klimaforschung – Grundlagen der Elektrochemie (IEK-9) des Forschungszentrums Jülich, wo er sich mit der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse befasst.



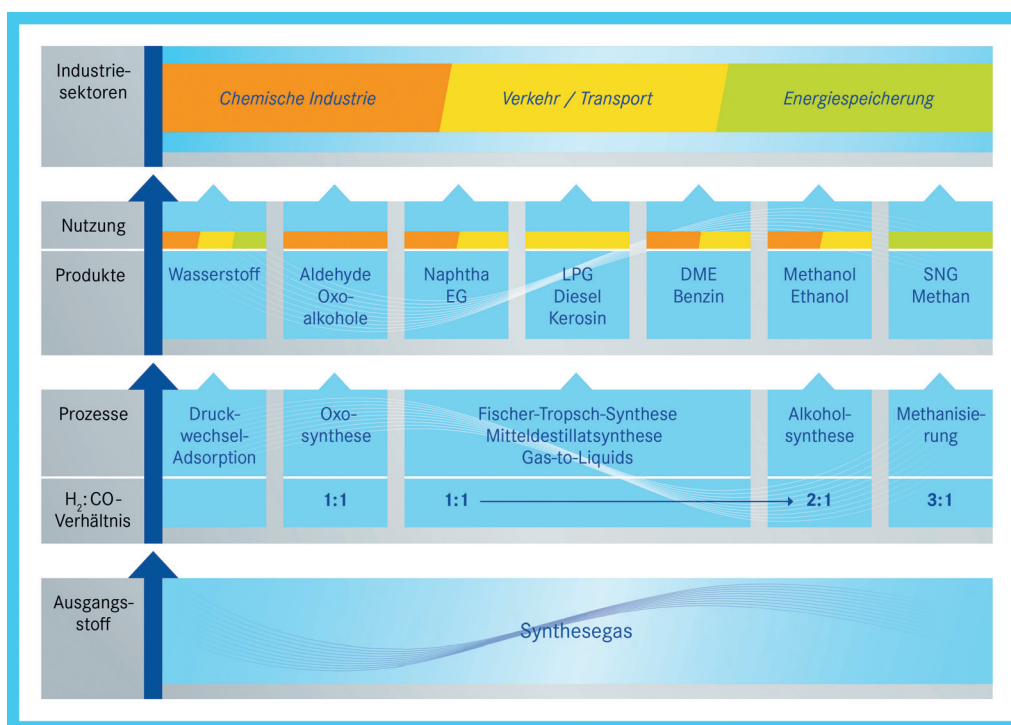
Lambertus (Bert) G. J. de Haart studierte Chemie an der Universität Utrecht. In der Abteilung für Festkörperchemie dieser Universität erwarb er sowohl seinen Master- als auch seinen Doktorgrad. Anschließend wurde er wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschungsgruppe Anorganische Chemie, Materialwissenschaften und Katalyse der Universität Twente. 1992 wechselte er ans Forschungszentrum Jülich, an dem er 2011 am IEK-9 Leiter der Abteilung Elektrochemie wurde.



Izaak (Ico) C. Vinke studierte an der Universität Utrecht und promovierte bei Prof. Dr. Burggraaf an der Universität Twente über die elektrochemischen Eigenschaften von Keramiken bei hohen Temperaturen. Nach einem Postdoktorat an dieser Universität ging er 1993 an das Forschungszentrum Jülich und beschäftigt sich im Bereich der Festoxid-Brennstoffzellenforschung vorrangig mit der Charakterisierung von Einzelzellen und Zellstacks. Seit 2011 befasst er sich am IEK-9 als Gruppenleiter mit der Elektrochemie von SOFCs, SOECs und Batterien.



Rüdiger-A. Eichel studierte Physik an der Universität zu Köln und promovierte an der ETH Zürich. Seit 2012 ist er Direktor des IEK-9 am Forschungszentrum Jülich. Parallel dazu wurde er auf eine Professur für Physikalische Chemie an die RWTH Aachen berufen. Seine Forschungsschwerpunkte sind das Verständnis grundlegender elektrochemischer Mechanismen in Energiespeicher- und Konversionstechnologien sowie die fortschrittliche Elektrolyse und CO<sub>2</sub>-Valorisierung.



**Abbildung 1.** Synthesegas und dessen industriell genutzte Produkte für drei Industriesektoren. EG: Ethylenglycol; LPG: Autogas; DME: 1,2-Dimethylether; SNG: synthetisches Erdgas.

ren vollständig auf fossilen Brennstoffen und sorgen so für einen großen ökologischen Fußabdruck der Endprodukte.

## 2.2. Vergleich der Verfahren zur Produktion von Synthesegas

Kohlevergasung und Reformierung von fossilen Flüssigkeiten oder Erdgas gelten als ausgereifte Techniken zur Produktion von Synthesegas (Abbildung 2).<sup>[4]</sup> Wegen der Vorteile aufgrund jahrzehntelanger Erfahrung würden Vergleiche mit modernen Power-to-Syngas-Ansätzen in den Bereichen optimierte Konversionsgeschwindigkeiten und (Energie-)Ausbeuten, Robustheit und Haltbarkeit der Materialien, Katalysatoren und Prozessanlagen bei variierenden Bedingungen sowie Verfügbarkeit von und Zugang zu Rohmaterialien zu voreingenommenen Ergebnissen führen. Allerdings sind die konventionellen Techniken in Bezug auf Treibhausgas-Emissionen (vorrangig Kohlendioxid) hochgradig umweltverschmutzend.

Chemisch gesehen ist der grundlegende Unterschied zwischen der Konversion von fossilen Brennstoffen und dem elektrochemischen Power-to-Syngas-Vorgehen die Änderung des Oxidationszustands des in der Quelle vorhandenen Kohlenstoffs. Fossiler Kohlenstoff wird oxidiert, unabhängig vom verwendeten Konversionsprozess und Reaktionspartner [Gl. (1) und (2)].



Ausgehend vom oxidativ gesättigten Kohlendioxid führen Konversionen basierend auf Elektrolyse unweigerlich zu einem geringeren Oxidationszustand des Kohlenstoffatoms, dabei sind drei Arten möglich:

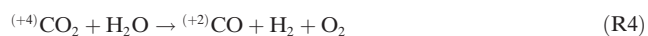
1. Direkte Reduktion [Gl. (R1)]



2. Umwandlung von H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mit nachfolgender Wassergas-Shift-Reaktion [Gl. (R2) und (R3)]



3. Direkte einstufige Co-Elektrolyse [Gl. (R4)]



Mit Kohlendioxid und Wasser statt Kohlenwasserstoffen als Ausgangsmaterialien ist die stoffliche Wertschöpfung bei der Produktion von Synthesegas deutlich höher. Darüber hinaus ist dieser Gewinn thermodynamisch begünstigt, worauf weiter unten noch eingegangen werden wird (Abschnitt 4.1).

Die Betrachtung der Gesamtheit der Prozessschritte lässt einen weiteren signifikanten Unterschied sichtbar werden. Fossile Brennstoffe existieren als Substanzgemisch, was inhärente Verunreinigungen bedeutet. Darum ist bei der Produktion von Synthesegas aus fossilen Brennstoffen die Beseitigung unerwünschter degradierender Reaktionspartner wie Schwefelverbindungen oder Ruß unerlässlich.<sup>[5]</sup> Kohlen-

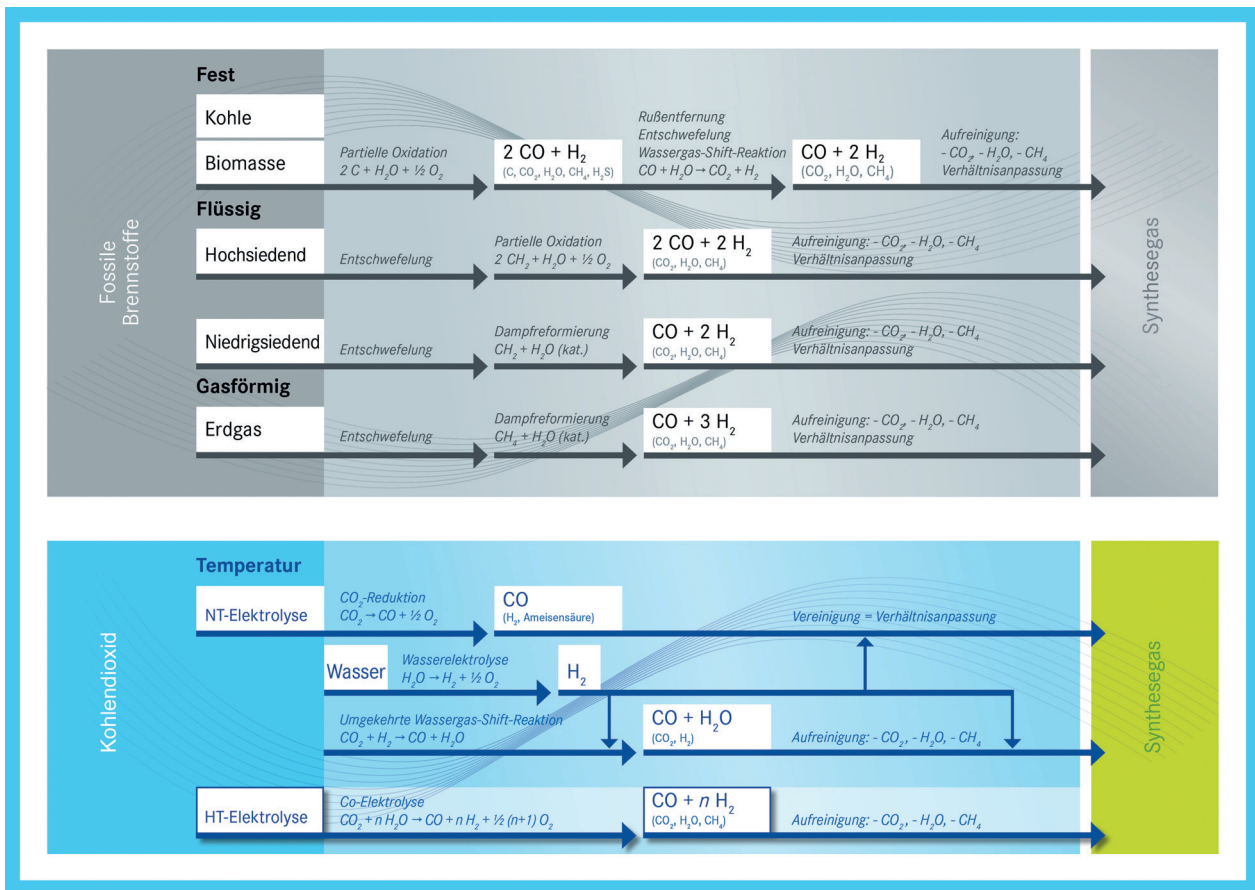


Abbildung 2. Schematische Darstellung der hier diskutierten Verfahren zur Produktion von Synthesegas.

dioxid und Wasser hingegen können vergleichsweise rein mit deutlich weniger schädlichen Verunreinigungen gewonnen werden. Darüber hinaus sind Festoxidzellen (SOCs), wie sie bei der Hochtemperaturelektrolyse eingesetzt werden, größtenteils unempfindlich gegenüber den zuvor beschriebenen schädlichen Substanzen (siehe Abschnitt 4.4).

Für das Reaktionsprodukt Synthesegas ist eine wohldefinierte Zusammensetzung und eine hohe Reinheit erwünscht. Gasmische, die aus der Verarbeitung fossiler Brennstoffe erhalten wurden, müssen aufwendig aufgearbeitet werden, bevor die Zusammensetzung und Reinheit des Produkts ein Niveau erreichen, das es für nachfolgende katalytische Anwendungen brauchbar macht.<sup>[6]</sup> Beispielsweise weist aus der Umsetzung von Kohle erhaltenes Synthesegas ein niedriges H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis auf, was durch eine zusätzliche Wassergas-Shift-Reaktion behoben werden muss. Dieser Schritt erhöht das H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis auf Kosten der Gesamtausbeute an Kohlenmonoxid und somit Synthesegas. Überdies gelangen die Schwefel- und Stickstoffkomponenten in Form von Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und Ammoniak sowie nichtkorrosiven, dennoch unerwünschten organischen Komponenten (z. B. Phenol, Kohlenwasserstoffe und Ruß) in das Produktgas. Ähnliche Probleme treten mit flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Ausgangsmaterialien auf. Hier werden vorhandene Schwefel- und Stickstoffverbindungen vor der eigentlichen Konversion ent-

fernt, aber dennoch sind Reinigungsschritte und Anpassungen des Gasverhältnisses für eine weitere Nutzung des erhaltenen Produkts erforderlich.<sup>[4b]</sup>

Die elektrochemischen Wege dagegen starten mit Wasser und Kohlendioxid, was ein natürlicherer Ausgangspunkt für chemische Verfahren ist. Da reines, sprich entionisiertes Wasser in Form von Kühlwasser oder Heizdampf leicht zugänglich ist, ist das einzige Manko der Mangel an ausreichend hochkonzentrierten Kohlendioxidquellen, wenn industrielle Punktquellen nicht verfügbar sind. Ungeachtet dessen ergibt deren Elektrolyse – basierend auf der vorgegebenen Selektivität elektrochemischer Reaktionen gepaart mit definierten Reaktanten und somit Systemen und Bedingungen – nahezu reine Produkte.

Bedenkt man die Vorteile elektrolytischer Methoden, eröffnen sich geeignete Möglichkeiten zur nachhaltigen Produktion von Synthesegas. Alle erfüllen bestimmte Voraussetzungen, unterscheiden sich jedoch in ihren speziellen Anforderungen und der Erfüllung ihrer Ziele. Bei der direkten Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO ist offensichtlich, dass nur in Kombination mit einem zweiten, Wasserstoff bereitstellenden Prozess und dem Vereinigen von CO und H<sub>2</sub> das erwünschte Synthesegas erhalten werden kann. Der Hauptnachteil einer unabhängigen CO<sub>2</sub>-Reduktion ist schlicht der Bedarf an Wasserstoff, um Synthesegas zu erhalten. Im Fall von Power-to-X wäre die elektrolytische Wasserspaltung die Methode

der Wahl; dies würde zu zwei separaten Prozessen mit jeweils hohem Bedarf an elektrischer Energie führen.

Durch die Wasserelektrolyse wird Wasserstoff bereitgestellt und kann nachfolgend zur Reduktion von Kohlendioxid und somit zur Produktion von Kohlenmonoxid verwendet werden (reverse Wasser-Gas-Shift (RWGS)-Reaktion). Ähnlich der Shift-Reaktion, die beim Einsatz fossiler Brennstoffe genutzt wird und eine Verringerung der CO-Ausbeute zur Folge hat, wirkt sich auch die RWGS-Reaktion negativ aus: Sie führt zu einer Neubildung von Wasser und folglich zu einer Abnahme der Wasserstoffausbeute. Jedoch kann das aus der CO<sub>2</sub>-Shift-Reduktion erhaltene Wasser innerhalb des gekoppelten Systems aus Elektrolyse und thermodynamischer Gleichgewichtskonversion rezykliert werden, wohingegen aus der Verarbeitung fossiler Brennstoffe stammendes CO<sub>2</sub> lediglich als Abgas fungiert. Die Kupplung der Niedertemperatur (NT)-Wasserelektrolyse mit der Hochtemperatur (HT)-Gasphasenkonversion zu einem Gesamtsystem ist eine Herausforderung, da beide Teilsysteme verschiedene Reaktionsbedingungen erfordern.

Hat man die Produktion von Synthesegas als Ziel, offeriert die HT-Co-Elektrolyse die Kombination von HT-CO<sub>2</sub>-Reduktion und Wasserdampfelektrolyse in einem Verfahrensschritt anstelle zweier eigenständiger aufeinanderfolgender Reaktionen. Diese direkte, einstufige elektrochemische Erzeugung von Synthesegas aus Kohlendioxid und Wasserdampf könnte den Status einer „Traumreaktion“ erreichen. Dennoch muss diese Technologie wegen der höheren Komplexität des Systems und der Prozessparameter im Vergleich zu einer Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC) nur mit Wasserdampf noch weiterentwickelt werden.

### 2.3. Synthesegas als geeignetes Zwischenprodukt für Power-to-X-Verfahren

Der Weg von simplen Ausgangsstoffen zu wertvollen Produkten folgt einem mit chemischen Reaktionen vergleichbaren Pfad: ausgehend von energiearmen Ausgangsmaterialien über hochenergetische Zwischenprodukte hin zu einem spezifischen gewünschten Produkt. Im Fall des Power-to-X-Prinzips scheint Synthesegas ein adäquates Zwischenprodukt zu sein (Abbildung 3). Wird es mit den beschriebenen elektrochemischen Methoden hergestellt, könnte es – als etabliertes Hauptzwischenprodukt in industriellen Anwendungen – zum Wegbereiter solcher nachhaltiger Konzepte werden. Synthesegas ist bereits seit Jahrzehnten für seine vielseitige Einsetzbarkeit und die Breite der mit ihm zugänglichen Produkte bekannt.<sup>[1]</sup> Im Wesentlichen sind diese Reaktionen Umkehrungen der beschriebenen Wege, Synthesegas aus flüssigen oder gasförmigen fossilen Brennstoffen herzustellen. Analog dazu führen Veränderungen der Synthesegas-Stöchiometrie zu unterschiedlichen Prozessen, Produkten und deren Zusammensetzungen.

Für alle H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisse von 3:1 bis 1:1 wurden seit Anfang des 20. Jahrhunderts enorme Anstrengungen bei der Entwicklung von Verfahren und neuen Reaktionen unternommen (siehe Abbildung 1).<sup>[7]</sup> Vor dem Hintergrund instabiler geopolitischer Zustände in der ersten Hälfte des ver-

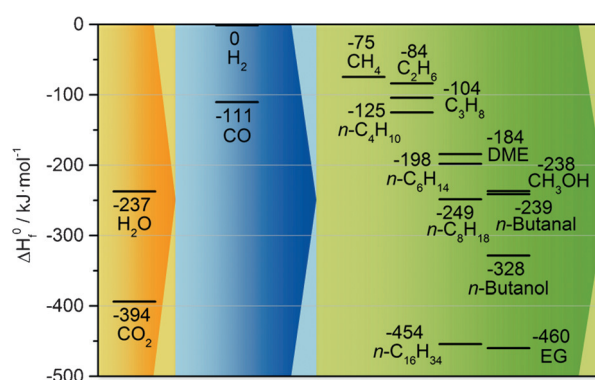


Abbildung 3. Der nachhaltige Power-to-X-Ansatz über Synthesegas als Zwischenprodukt. Die Zahlen an den Produkten geben deren molare Standardbildungsenthalpien an.

gangenen Jahrhunderts war der Wunsch nach einer stabilen und unabhängigen Versorgung mit Gas, Treibstoffen und diversen Petrochemikalien die dominierende Triebkraft dieses Forschungsthemas. Schon damals war Synthesegas dafür von zentraler Bedeutung, da es aus nahezu allen vorhandenen fossilen Brennstoffen erzeugt werden kann.

Bei einem H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis von 3:1 bietet sich die Methanisierung zur Erzeugung von Methan oder synthetischem Erdgas an. Obwohl auch die Konversion von Kohlendioxid und Wasserstoff möglich wäre, lässt sich die Methanbildung im Wesentlichen als Linearkombination aus CO-Methanisierung [Gl. (R5)] und RWGS-Reaktion [Gl. (R3)] beschreiben [Gl. (R6)]. Die durch Sabatier und Senderens begonnene Forschung zur Methanisierung<sup>[8]</sup> deckt heute eine große Bandbreite an Themen ab, von der Grundlagenforschung bis zur Verarbeitung im industriellen Maßstab, von dem Design und der Zusammensetzung der Katalysatoren bis zur Reaktor- und Anlagenkonzeption.<sup>[9]</sup>



Bei H<sub>2</sub>:CO-Verhältnissen kleiner 3:1 konvertiert der Fischer-Tropsch-Prozess Synthesegas in flüssige Kohlenwasserstoffe.<sup>[10]</sup> Ein wesentlicher Vorteil des Fischer-Tropsch-Verfahrens gegenüber der Methanisierung ist, dass mit ihm ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen zugänglich ist. Folglich kann die Selektivität nur anhand einer Produktverteilung, nicht anhand eines einzelnen spezifischen Kohlenwasserstoffs beschrieben werden. Deshalb konzentrierte sich die Forschung auf die Optimierung von Katalysatoren und Prozessierung in Richtung der benötigten Produkte, wie synthetische Brennstoffe oder Methanol, und ihrer Verteilung.<sup>[11]</sup>

Eine Mischung aus H<sub>2</sub>, CO und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff im Verhältnis 1:1:1 kann mittels Oxosynthese/-prozess („Hydroformylierung“) in Aldehyde überführt werden.<sup>[12]</sup> Die bei Experimenten zur Rezirkulierung von Ethylen in Fischer-Tropsch-Synthesen entdeckte Hydroformylierung ermöglicht die großtechnische Produktion von

Oxoverbindungen und darauf basierenden Plattformchemikalien wie speziellen Carbonsäuren oder Polymeren.<sup>[13]</sup>

Die Vielfalt an Produkten, die aus Synthesegas generiert werden können, und die bereits existierende Infrastruktur der hierfür genutzten Prozesse bieten die Chance einer sukzessiven Implementierung elektrochemischer Prozesse zur Herstellung von Synthesegas mithilfe nachhaltiger Power-to-X-Konzepte.

### 3. Power-to-Syngas durch Co-Elektrolyse

Wie bereits in Abschnitt 2 behandelt wurde, kann Synthesegas mittels (Co)-Elektrolyse aus Wasser und Kohlendioxid auf zwei Wegen erhalten werden. Beim ersten wird Wasserstoff in einem Elektrolyseur aus Wasser erzeugt. Ein Teil des Wasserstoffs wird nachfolgend mit Kohlendioxid in einem Wassergas-Shift-Reaktor zu Kohlenmonoxid umgesetzt (Begleitprodukt: Wasserdampf). Danach werden Wasserstoff und Kohlenmonoxid für den Up-stream-Prozess im gewünschten Verhältnis gemischt. Beim zweiten werden Mischungen aus Wasser und Kohlendioxid direkt co-elektrolysiert, d. h. einem Elektrolyseur zugeführt und simultan zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt.

#### 3.1. Nieder- und Hochtemperaturelektrolyse

Während der Elektrolyse wird Gleichstrom durch eine aus zwei – durch einen Elektrolyten getrennte – Elektroden bestehende elektrochemische Zelle geleitet. Bei der Wasserelektrolyse bildet sich Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode. In mit flüssigen Elektrolyten arbeitenden Elektrolyseuren wird zwischen den Elektroden eine Membran oder ein Separator eingebracht, um eine Reaktion der Produkte Wasserstoff und Sauerstoff zu verhindern.<sup>[13,14]</sup>

Sowohl die Elektrolyse von Wasser (als Dampf) und Kohlendioxid als auch die Co-Elektrolyse von Wasser/Kohlendioxid-Gemischen können in unterschiedlichen Elektrolyseuren bei niedrigen oder hohen Temperaturen durchgeführt werden, wobei diese sich primär durch die Art des verwendeten Elektrolyten unterscheiden. Derzeit werden hauptsächlich folgende drei Verfahren angewendet:

- die alkalische Elektrolyse (AL) mit wässrigen KOH-Lösungen als Elektrolyt bei ca. 80 °C
- die Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (PEM) mit polymeren Protonenaustauschern als Elektrolyt, ebenfalls bei ca. 80 °C
- die Festoxidelektrolyse (SOE) mit einem keramischen sauerstoffionen- oder protonenleitenden Elektrolyten bei 500–900 °C.

Die alkalische Wasserelektrolyse ist die am weitesten fortgeschrittene und bereits kommerziell genutzte Technik. Die Elektroden bestehen aus Raney-Nickel, dessen geringe Kosten einer der Hauptvorteile dieser Technik sind. Ein weiterer Vorteil der alkalischen Wasserelektrolyse ist, dass sie bei höheren Drücken (bis 30 bar) betrieben werden kann.<sup>[14]</sup>

Die PEM-Wasserelektrolyse ist ebenfalls bereits kommerziell erhältlich. Um die Überpotentiale der elektrochemischen Reaktionen zu senken sowie den niedrigen pH-Wert des säurehaltigen Elektrolyten beizubehalten, werden jedoch teure Edelmetallkatalysatoren wie Ir, Ru, Pd und Pt benötigt. Zudem ist auch die Protonenaustauschmembran relativ teuer. Um die erhöhten Betriebskosten aufzufangen, werden PEM-Elektrolyseure für gewöhnlich bei höheren Stromdichten als alkalische Elektrolyseuren betrieben, was allerdings zu geringeren Effizienzen führt.<sup>[14]</sup>

Im Gegensatz zur Wasserelektrolyse ist die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> bei niedrigen Betriebstemperaturen recht komplex. In wässrigen Lösungen anorganischer Salze führt die Reduktion an einer Metallelektrode nicht ausschließlich zu Kohlenmonoxid, sondern zusätzlich zu Ameisensäure (als Formiat in Lösung), Methan, Ethylen, Methanol, Wasserstoff und weiteren Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.<sup>[14a,15]</sup> Die Metallelektroden können grob in drei Gruppen unterteilt werden: die selektiven CO-Bildner Au, Ag, Zn, Ga und Pd, die selektiven HCOO<sup>-</sup>-Bildner Pb, Hg, In, Sn, Cd und Tl und die selektiven H<sub>2</sub>-Bildner Ni, Fe, Pt und Ti. Da zudem CO<sub>2</sub> in Wasser nur mäßig löslich ist, müssen bicarbonathaltige Lösungen oder alternativ Gasdiffusionselektroden wie bei PEM-Brennstoffzellen genutzt werden.<sup>[16]</sup>

Die elektrochemische Reaktion von Wasserdampf und Kohlendioxid in einer Zelle mit einem sauerstoffionenleitenden keramischen Elektrolyten bei hohen Temperaturen (> 600 °C) ist sehr vielversprechend, nicht nur wegen thermodynamischer Aspekte (Abbildung 4). Denn bei hohen

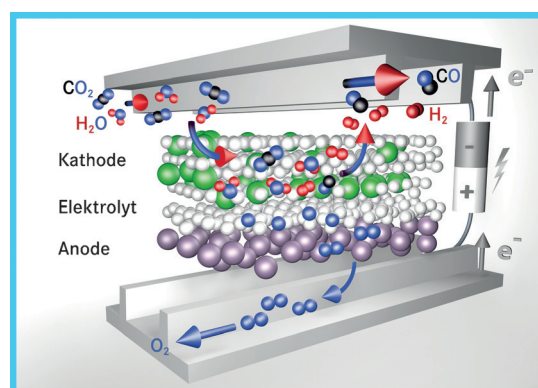


Abbildung 4. Prinzip der Stoffumwandlung während der Co-Elektrolyse.

Betriebstemperaturen sind die Elektrodenreaktionen viel schneller, sodass man keine teuren Edelmetallkatalysatoren braucht. Als Wasserdampfelektrode für die Umwandlung von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> wird üblicherweise Ni verwendet, und als Sauerstoffentwicklungselektrode ein Elektronenleiter-Metalloxid. Aus H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> entstehen an der Ni-Elektrode H<sub>2</sub> bzw. CO, wobei die zweite Reaktion in einem H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Gemisch um das Zehnfache langsamer ist, sodass hauptsächlich Wasserstoff reagiert. Der gebildete Wasserstoff liefert anschließend mit nicht umgesetztem Kohlendioxid in einer RWGS-Reaktion Wasserdampf und Kohlenmonoxid. Dies eröffnet eine Möglichkeit, die Zusammensetzung des Syn-

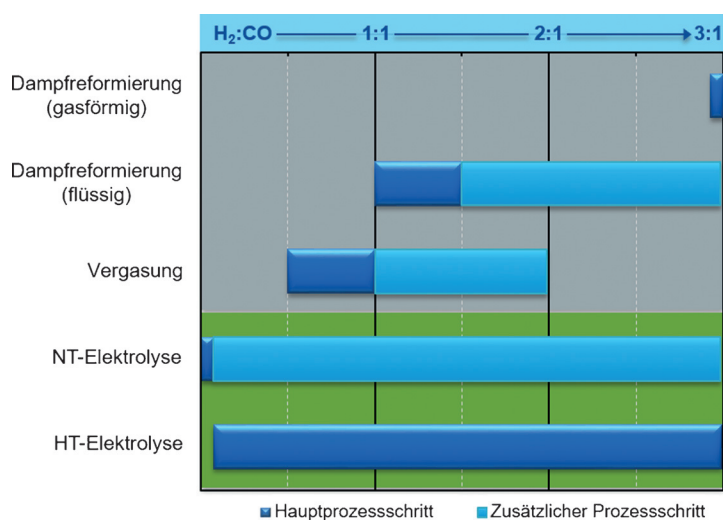


Abbildung 5. Mithilfe der diskutierten Prozesse und weiterer Prozessschritte erhaltene Synthesegaszusammensetzungen.

thesegases in einem Elektrolyseur bei hohen Temperaturen gezielt einzustellen.

### 3.2. Realisierbare Synthesegaszusammensetzungen

Da je nach Folgeprozess unterschiedliche Synthesegas-Zusammensetzungen benötigt werden, werden die Voraussetzungen für eine nachhaltige Erzeugung von Synthesegas durch das mit der eingesetzten Technik realisierbare H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis festgelegt (Abbildung 5). Die NT-Reduktion von Kohlendioxid führt zu Kohlenmonoxid und benötigt somit eine sekundäre Wasserstoffquelle. Der benötigte Wasserstoff kann durch Nieder-/Hochtemperaturelektrolyse gewonnen werden, mit nachfolgender Zusammenführung der Gase. Auf diese Weise kann die Synthesegas-Stöchiometrie beliebig durch Regulation der Leistung beider Prozesse angepasst werden. Die separate Wasserstoffproduktion kann durch Substitution von CO durch CO<sub>2</sub> und anschließende RWGS-Reaktion zur Bildung von Synthesegas führen. Hierzu benötigt die RWGS-Reaktion hohe Temperaturen, um das thermodynamische Gleichgewicht zugunsten von Kohlenmonoxid zu verschieben.<sup>[17]</sup>

Die HT-Co-Elektrolyse von Kohlendioxid und Wasserdampf vereint die beiden nützlichen Umsetzungen elektrochemische Konversion und RWGS-Reaktion. Mithilfe einer definierten Reihe an Betriebsparametern (Temperatur, Stromdichte, Material etc.) sind H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisse von 3:1 bis 1:1 erreichbar. Dies muss allerdings noch gezeigt werden, da bislang kaum zur Produktverteilung als Funktion der Betriebsparameter geforscht und eine allumfassende quantitative Produktanalyse durchgeführt wurde.

## 4. Techniken der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse zur Synthesegasproduktion mithilfe von Festelektrolyseurzellen

### 4.1. Thermodynamik

Die Elektrolyse von H<sub>2</sub>O wie CO<sub>2</sub> benötigt Energie, deren Menge durch die Änderung der Prozessenthalpie ( $\Delta H$ ) bestimmt wird. Die Enthalpieänderung kann in einen elektrischen und einen thermischen Anteil aufgeteilt werden. Die benötigte Menge an Elektrizität wird hierbei durch die Änderung der Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ) der Reaktion bestimmt. Die thermische oder Wärmeenergie entspricht dem Produkt aus Temperatur- und Entropieänderung ( $T\Delta S$ ). Der Elektrolyseprozess ist eine endotherme ( $\Delta H > 0$ ) und nicht spontan ablaufende chemische Reaktion ( $\Delta G > 0$ ). Die kleinste für die Elektrolyse benötigte Zellspannung ist durch die Änderung der Gibbs-Energie ( $V = \Delta G/nF$ ) definiert.

Abbildung 6 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der thermodynamischen Eigenschaften beider Elektrolyseurzellen bei Standarddruck. In beiden Fällen sinkt die Gibbs-Energie mit steigender Temperatur. Über 827°C fällt die Gibbs-Energie der CO<sub>2</sub>-Reduktion unter die der H<sub>2</sub>O-Elektrolyse, weshalb bei höheren Temperaturen die RWGS-Reaktion bevorzugt ist. Zudem sieht man, dass mit Zunahme der Temperatur die Differenz zwischen der Änderung der Gibbs-Energie und der Änderung der Enthalpie steigt, sodass ein größerer Anteil des Energiebedarfs der Reaktion in Form von Wärme bereitgestellt werden kann. Wird die thermische Energie in Form von Elektrizität bereitgestellt, ist die Minimalspannung der Elektrolyse durch die thermoneutrale Spannung  $V_{tn} = \Delta H/nF$  gegeben.

### 4.2. Elektrochemische Leistung

Die Nutzung von Festoxidzellen zur Elektrolyse von Wasserdampf und Kohlendioxid wurde bereits 1981 von Isenberg vorgeschlagen.<sup>[18]</sup> Das Hauptaugenmerk lag damals

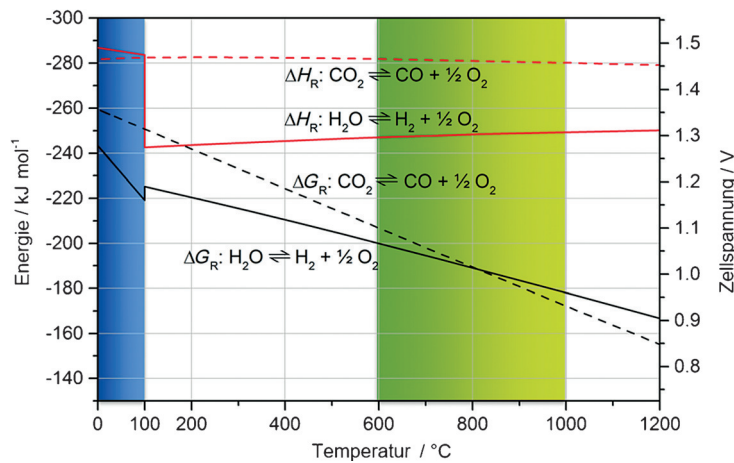


Abbildung 6. Veränderung der Gibbs-Energien und Prozessenthalpien der Elektrolyse von Kohlendioxid und Wasser mit der Temperatur.

auf der Reduktion von  $\text{CO}_2$ , um Sauerstoff für die Raumfahrt und den U-Boot-Sektor zu gewinnen. Obwohl die Co-Elektrolyse nicht ausdrücklich erwähnt wurde, wurden bereits Ergebnisse der Elektrolyse von befeuchteten  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemischen unter Verwendung einer tubularen, mit 8 Mol-% Yttriumoxid stabilisierten Zirkoniumdioxid(8YSZ)-Festoxidzelle (Westinghouse) präsentiert. Diese Daten belegten bereits den reversiblen Betrieb der SOC.

Seither gab es eine Reihe von Berichten über dieses reversible Verhalten der SOC bei Verwendung von YSZ. Seit dem wiedererwachten Interesse an der Hochtemperatur-elektrolyse in den letzten Jahren liegt der Schwerpunkt in den meisten Veröffentlichungen speziell zur Co-Elektrolyse auf der Verwendung von Einzelzellen,<sup>[19–29]</sup> Zellstapeln („Stacks“)<sup>[30–35]</sup> und Systemen, die bereits aus der Festoxid-Brennstoffzelle(SOFC)-Forschung bekannt sind. Diese Festoxidzellen bestehen alle aus einer Ni/8YSZ(Cermet)-Brenngaselektrode, einem 8YSZ-Elektrolyten und einer Lufterlektrode, die sich aus einer LSM/8YSZ-Verbundelektroden-schicht (LSM: strontiumdotiertes Lanthanmanganit),<sup>[19,20,22–24,28]</sup> einer CGO-Diffusionsbarriere (CGO: gadoliniumdotiertes Ceroxid) und LSCF (strontiumdotiertes Lanthancobaltferrit)<sup>[21,25–27]</sup> oder LSC (strontiumdotiertes Lanthancobaltit)<sup>[29]</sup> als elektrochemisch aktiver Schicht zusammensetzt.

Vor allem das System Ni/8YSZ-8YSZ-LSM/8YSZ-LSM wurde durch die Gruppe von Mogensen (DTU, Dänemark) ausführlich untersucht. In ihren Untersuchungen verglichen sie den Brennstoffzellen- und den Elektrolyse-Betriebsmodus bei Verwendung unterschiedlicher Brennstoffeinspeisungen ( $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{CO}_2$ )<sup>[20]</sup> und werteten die bei Gleich- und bei Wechselstrom erhaltenen elektrochemischen Daten aus. Tabelle 1 enthält die Steigungen der von Ebbesen et al. gemessenen Strom-Spannungs-Kurven. Bei beiden Temperaturen und allen Gaszusammensetzungen ist der flächenspezifische Widerstand (ASR) im Brennstoffzellen-Modus nahezu gleich oder geringfügig kleiner als im Elektrolyse-Modus. Diese Beobachtung wurde von den meisten Expertengruppen, die sich mit derartigen SOCs beschäftigen, gemacht.

Tabelle 1: ASR-Werte (in  $\Omega\text{cm}^{-2}$ ) von SO-Einzelzellen (Typ: Ni/8YSZ-8YSZ-LSM/8YSZ), ermittelt aus den jeweiligen Strom-Spannungs-Kennlinien.<sup>[20]</sup>

Nr.	Gaszusammensetzung an der Ni/YSZ-Elektrode	ASR <sup>[a]</sup> im Elektrolyse-Modus		ASR <sup>[a]</sup> im Brennstoffzellen-Modus	
		750°C	850°C	750°C	850°C
1	50% $\text{H}_2\text{O}$ – 25% $\text{H}_2$ – 25% Ar	0.52	0.24	0.53	0.25
2	25% $\text{H}_2\text{O}$ – 25% $\text{H}_2$ – 50% Ar	0.60	0.29	0.57	0.28
3	25% $\text{CO}_2$ – 25% $\text{H}_2\text{O}$ – 25% $\text{CO}$ – 25% Ar	0.58	0.28	0.56	0.27
4	25% $\text{CO}_2$ – 25% $\text{CO}$ – 50% Ar	0.78	0.38	0.70	0.37
5	50% $\text{CO}_2$ – 25% $\text{CO}$ – 25% Ar	0.68	0.34	0.66	0.32
6	50% $\text{CO}_2$ – 25% $\text{H}_2$ – 25% Ar	0.60	0.28	0.58	0.27

[a] Die ASRs wurden aus der Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinien, ausgehend von der Spannung der offenen Zelle (OCV) hin zur gemessenen Zellspannung bei  $-0.16\text{ Acm}^{-2}$  (Elektrolyse-Modus) oder  $0.16\text{ Acm}^{-2}$  (Brennstoffzellen-Modus) bestimmt. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der ASRs über die Strom-Spannungs-Kennlinien beträgt weniger als 1%.

### 4.3. Mechanistische Aspekte

Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf den ASR ist signifikant. Die ASR-Werte der Wasserdampfelektrolyse [Gl. (R2)] sind kleiner als die der  $\text{CO}_2$ -Elektrolyse [Gl. (R1)]



(vgl. Nr. 1 und 2 in Tabelle 1 mit Nr. 4, 5). Dies deutet darauf hin, dass die direkte elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  möglich, jedoch weniger günstig ist. Sobald einem  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gemisch Wasserstoff oder Wasserdampf zugegeben wird, wird der ASR fast auf das Niveau einer reinen Wasserdampfelektrolyse gesenkt (vgl. Nr. 3 mit Nr. 4 und 5). Dies kann mit dem Ablaufen der RWGS-Reaktion [Gl. (R3)] er-





klärt werden. Elektrochemisch produzierter oder dem Gas zugeführter Wasserstoff reagiert mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Autoren weisen darauf hin, dass eine direkte Reduktion von  $\text{CO}_2$  durchführbar ist, jedoch dem Wassergas-Shift-Gleichgewicht unterliegt. Die Erzeugung von  $\text{H}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  ist der wesentliche elektrochemische Prozess während der Co-Elektrolyse. Diese Beobachtung wird von Fu et al. bestätigt.<sup>[22]</sup> Lediglich Stoots et al. behaupten, dass  $\text{CO}_2$  ausschließlich durch die RWGS-Reaktion umgewandelt wird.<sup>[30]</sup>

#### 4.4. Lebensdauer

Die Lebensdauer von Elektrolysezellen hängt üblicherweise von den Betriebsbedingungen ab. Jüngst publizierten Nguyen et al. hierzu Daten von Langzeitexperimenten an einem „short Stack“, der sowohl im Co-Elektrolysemodus als auch im Brennstoffzellen-Modus betrieben wurde (Abbildung 7).<sup>[34]</sup> Der Stack enthielt Zellen, die auf Brenngaselek-

troden aus Ni-Cermet (mechanisch stabilisierende Einheit), 8YST-Elektrolyten und CGO/LSCF-Luftelektroden basierten. Der Betrieb dieses Stacks 2000 h lang unter Bedingungen der Wasserdampfelektrolyse beeinflusste dessen Leistung während der Co-Elektrolyse höchstens minimal. Ähnliche Ergebnisse wurden von Ebbesen et al.<sup>[31]</sup> für den Langzeitbetrieb von Co-Elektrolyse-Stacks mit artgleichen Zellzusammensetzungen erhalten. Die Eigenschaften bei der Co-Elektrolyse scheinen besser und der ASR-Wert kleiner geworden zu sein. Dies könnte bei letzterem allerdings auf eine Temperaturerhöhung um 20 K zurückzuführen sein. Der Leistungsunterschied im Wasserdampf- und Co-Elektrolysebetrieb wird der Temperaturdifferenz zugeschrieben.

In den meisten Studien werden zwar gute Anfangsleistungen der Zellen und der Zellstacks beschrieben, jedoch wurde vor allem unter den Betriebsbedingungen der Co-Elektrolyse bei hohen Stromdichten über beträchtliche Abbaugeschwindigkeiten berichtet. Vier Hauptursachen dafür wurden bislang identifiziert. Ebbesen et al.<sup>[19,36]</sup> konnten einen schädlichen Einfluss von Verunreinigungen im Gas- oder Luftstrom ausmachen. Offenbar können die (womöglich schwefelhaltigen) Verunreinigungen an der Dreiphasengrenze oder den Korngrenzen segregieren und so die elektrochemische Reaktion unterbinden. Nach dem Reinigen der Luft- und Brenngase trat im Betrieb bei niedrigen Stromdichten kein Abbau mehr auf.

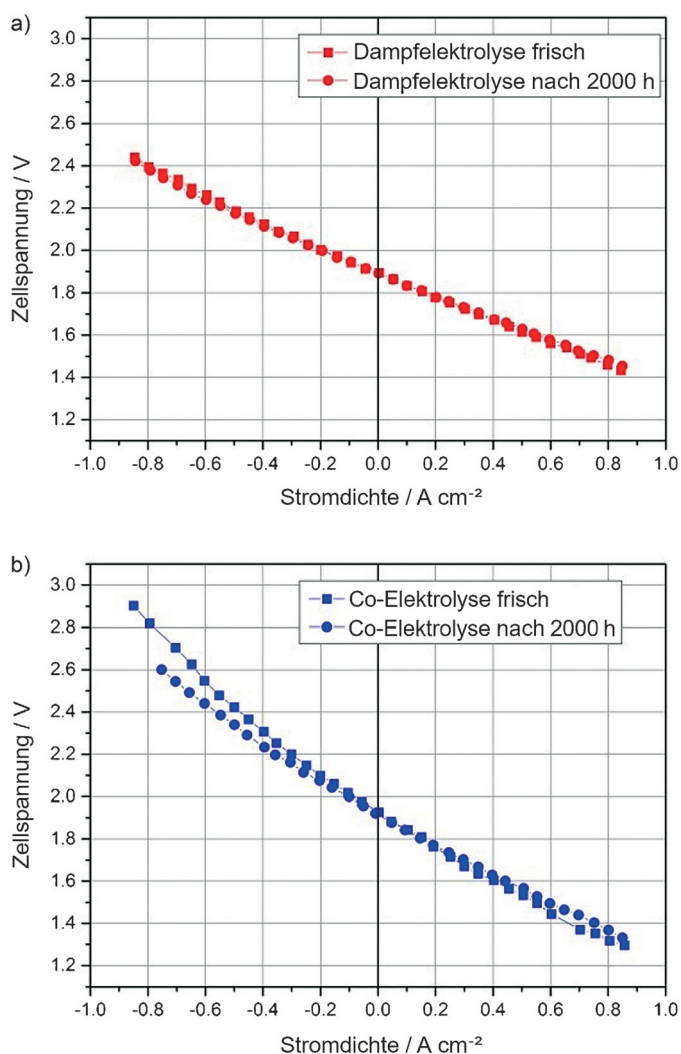
Bekanntlich ist bei Wasserdampfelektrolysen eine Delaminierung der Luftelektrode,<sup>[37–40]</sup> und zwar im Elektrolyten nahe der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche, eine häufige Störung. Die gleiche Beobachtung wurde unter den Betriebsbedingungen der Co-Elektrolyse beschrieben.<sup>[41,42]</sup> Ursache dürfte die Bildung von Poren an den Korngrenzen als Folge des erhöhten Sauerstoffpartialdrucks an dieser Grenzfläche sein. Die Porenbildung führt zu Rissen parallel zur Oberfläche und verursacht so eine Verringerung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und eine damit einhergehende Erhöhung der Zellspannung. Kontinuierliches Wachstum dieser Risse hat das Abplatzen (Delaminieren) der Elektrode zur Folge.<sup>[43]</sup>

Als dritte Ursache für die Abnahme der Zellspannung wird die Vergrößerung der Nickelpartikel in der Brenngaselektrode beschrieben.<sup>[42,44]</sup> Diese Vergrößerung resultiert in einer Verminderung des Elektronenleitungsflusses und zudem in einer Verringerung der Länge der Dreiphasengrenze, was letztlich die Zahl aktiver Reaktionsstellen vermindert.

Bei hohen Betriebsspannungen ( $\geq 2$  V) wurde die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Brenngaselektrode beobachtet.<sup>[45,46]</sup> Es wird vermutet, dass sich der abgelagerte Kohlenstoff nachteilig auf die elektrochemische Leistung der Zelle auswirkt. Normalerweise sollte die Bildung von Kohlenstoff thermodynamisch unterdrückt sein, doch kann es in Teilbereichen der Elektrode durch Gasdiffusionslimitierungen zu günstigen Bildungsbedingungen kommen.

#### 4.5. Alternativmaterialien

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen über die Suche nach Alternativmaterialien.<sup>[47–53]</sup> Um die Zerstörung der



**Abbildung 7.** Strom-Spannungs-Daten von Nguyen et al.<sup>[34]</sup> für einen Vier-Ebenen-Zellstack mit Ni/8YSZ-8YSZ-GDC-LSCF bei 50%  $\text{H}_2\text{O}/50\%$   $\text{H}_2$  und 800°C (a) sowie 25%  $\text{CO}_2/25\%$   $\text{H}_2\text{O}/50\%$   $\text{H}_2$  bei 750°C (b).

Zellen zu minimieren, wurde eine Reihe von Elektrodenmaterialien vorgeschlagen, von denen der Perowskit  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) favorisiert wird.<sup>[49–51]</sup> Dieses Material ist in oxidierenden Atmosphären stabil und kann als Brenngas- und Luftpolektrode genutzt werden, sodass keine reduzierende Brenngasatmosphäre mehr nötig ist. Yue und Irvine berichten von einem flächenspezifischen Widerstand von  $4\ \Omega\text{cm}^{-2}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) unter Co-Elektrolyse-Bedingungen.<sup>[50]</sup> Dieser Wert ist etwa eine Größenordnung größer als die in Tabelle 1 für ähnliche Bedingungen angegebenen Werte. Ein vielversprechenderes Material ist  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ . Eine symmetrisch aufgebaute Zelle aus ihm, ausgestattet mit einem LSGM-Elektrolyten, verfügt bei  $850^\circ\text{C}$  und Co-Elektrolyse-Bedingungen über einen flächenspezifischen Widerstand von  $0.48\ \text{Wcm}^{-2}$ ,<sup>[48]</sup> der in die Nähe der Werte von LSM + 8YSZ-8YSZ-Ni + 8YSZ-Zellen kommt.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Power-to-Syngas ist ein äußerst vielversprechender Ansatz für künftige Technologien zur Sektorenkopplung in einem nachhaltigen Energiesystem. Dabei wird erneuerbar produzierte Elektrizität zur  $\text{CO}_2$ -Valorisierung in Form synthetischer Treibstoffe und hochwertiger Chemikalien genutzt. Hierbei ist die Co-Elektrolyse ein Schlüsselschritt, muss aber trotz mannigfaltiger Vorteile (z. B. hinsichtlich der Effizienz) noch immer zwei Hauptherausforderungen meistern. Diese sind verbunden mit Abbauphänomenen, die während des Betriebs unter realistischen Bedingungen, d. h. bei transientem Betrieb oder Verwendung kontaminierter Ausgangsgase, auftreten. Fortschritte sowohl beim grundlegenden Verständnis der Abbaumechanismen als auch bei der Entwicklung stabiler Hochleistungsmaterialien sind essenziell, um bei der Co-Elektrolyse voranzukommen.

## Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung im Rahmen des Projekts Kopernikus P2X: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen – Erforschung, Validierung und Implementierung von „Power-to-X“-Konzepten. Die Arbeit wurde im Rahmen des „Competence Center Power to Fuel“ der RWTH Aachen und des Projekts „Power to Fuel“ von JARA Energy, beides gefördert durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder, durchgeführt.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5402–5411  
*Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5488–5498

- 
- [1] R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 209–222.  
[2] A. B. M. Baerns, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken in *Technische Chemie, Bd. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 573.  
[3] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 15–21.

- [4] a) P. Häussinger, R. Lohmüller, A. M. Watson, *Hydrogen, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 6. Aufl., Band 17, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) H. Hiller, R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, G. Hochgesand, C. Higman, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, H.-M. Stöner, H. Klein, W. Hildebein, V. Gronemann, U. Zwiefelhofer, J. Albrecht, C. J. Cowper, H. E. Driesen, *Gas Production, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 6. Aufl., Band 15, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.  
[5] J. G. Speight in *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2015**, S. i–xvi.  
[6] a) X. Meng, W. de Jong, R. Pal, A. H. M. Verkooyen, *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 964–981; b) P. Mondal, G. S. Dang, M. O. Garg, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1395–1410.  
[7] V. Ponc, *Catal. Rev.* **1978**, *18*, 151–171.  
[8] P. Sabatier, J. B. Senderens, *J. Soc. Chem. Ind.* **1902**, *21*, 504.  
[9] a) S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* **2016**, *166*, 276–296; b) G. A. Mills, F. W. Steffgen, *Catal. Rev.* **1974**, *8*, 159–210.  
[10] F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, *59*, 830–831.  
[11] a) M. E. Dry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 43–50; b) A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744; c) G. P. Van Der Laan, A. A. C. M. Beenackers, *Catal. Rev.* **1999**, *41*, 255–318.  
[12] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 137–154.  
[13] a) R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732; b) R. Tudor, M. Ashley, *Platinum Met. Rev.* **2007**, *51*, 116–126.  
[14] a) C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 1–23; b) V. N. Nguyen, L. Blum, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87*, 354–375.  
[15] a) R. J. Lim, M. Xie, M. A. Sk, J.-M. Lee, A. Fisher, X. Wang, K. H. Lim, *Catal. Today* **2014**, *233*, 169–180; b) M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594*, 1–19; c) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1833–1839.  
[16] C. Delacourt, P. L. Ridgway, J. B. Kerr, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B42–B49.  
[17] a) D. S. Newsome, *Catal. Rev.* **1980**, *21*, 275–318; b) J. Pasel, R. C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Power Sources* **2005**, *152*, 189–195.  
[18] A. O. Isenberg, *Solid State Ionics* **1981**, *3–4*, 431–437.  
[19] S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, *Int. J. Green Energy* **2009**, *6*, 646–660.  
[20] S. D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, F482–F489.  
[21] Z. Zhan, W. Kobsiriphat, J. R. Wilson, M. Pillai, I. Kim, S. A. Barnett, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3089–3096.  
[22] Q. X. Fu, J. Dailly, A. Brisse, M. Zahid, *ECS Trans.* **2011**, *35*, 2949–2956.  
[23] C. G. Fan, T. Iida, K. Murakami, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2008**, *5*, 031202.  
[24] W. Y. Li, H. J. Wang, Y. X. Shi, N. S. Cai, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11104–11109.  
[25] S. D. Ebbesen, X. F. Sun, M. B. Mogensen, *Faraday Discuss.* **2015**, *182*, 393–422.  
[26] X. B. Chen, C. Z. Guan, G. P. Xiao, X. L. Du, J. Q. Wang, *Faraday Discuss.* **2015**, *182*, 341–351.  
[27] A. Mahmood, S. Bano, J. H. Yu, K. H. Lee, *Energy* **2015**, *90*, 344–350.  
[28] A. Mahmood, S. Bano, J. H. Yu, K. H. Lee, *J. Membr. Sci.* **2015**, *473*, 8–15.  
[29] P. Hjalmarsson, X. F. Sun, Y. L. Liu, M. Chen, *J. Power Sources* **2014**, *262*, 316–322.

- [30] C. M. Stoots, J. E. O'Brien, J. S. Herring, J. J. Hartvigsen, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2009**, *6*, 011014.
- [31] S. D. Ebbesen, J. Hogg, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen, M. Mogensen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7363–7373.
- [32] M. Chen, J. V. T. Hogg, J. U. Nielsen, J. J. Bentzen, S. D. Ebbesen, P. V. Hendriksen, *Fuel Cells* **2013**, *13*, 638–645.
- [33] F. Alenazey, Y. Alyousef, O. Almisned, G. Almutairi, M. Ghouse, D. Montinaro, F. Ghigliazza, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 10274–10280.
- [34] V. N. Nguyen, Q. P. Fang, U. Packbier, L. Blum, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4281–4290.
- [35] M. Reytier, S. Di Iorio, A. Chatroux, M. Petitjean, J. Cren, M. De St Jean, J. Aicart, J. Mougou, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 11370–11377.
- [36] a) S. D. Ebbesen, C. Graves, A. Hauch, S. H. Jensen, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1419–B1429; b) S. D. Ebbesen, M. Mogensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, B106–B108.
- [37] A. V. Virkar, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9527–9543.
- [38] T. Jacobsen, M. Mogensen, *ECS Trans.* **2008**, *13*, 14.
- [39] Y. X. Zhang, K. F. Chen, C. R. Xia, S. P. Jiang, M. Ni, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 13914–13920.
- [40] P. Mocoteguy, A. Brisse, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15887–15902.
- [41] X. Sun, M. Chen, P. Hjalmarsson, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. Mogensen, P. V. Hendriksen, *Electrochem. Synth. Fuels I* **2012**, *41*, 77–85.
- [42] X. F. Sun, M. Chen, Y. L. Liu, P. Hjalmarsson, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. B. Mogensen, P. V. Hendriksen, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F1074–F1080.
- [43] R. Knibbe, M. L. Traulsen, A. Hauch, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1209–B1217.
- [44] P. Hjalmarsson, X. F. Sun, Y. L. Liu, M. Chen, *J. Power Sources* **2013**, *223*, 349–357.
- [45] Y. Tao, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, *Renewable Fuels Sunlight Electricity* **2013**, *50*, 139–151.
- [46] Y. K. Tao, S. D. Ebbesen, M. B. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F337–F343.
- [47] C. H. Yang, J. Li, J. Newkirk, V. Baish, R. Z. Hu, Y. Chen, F. L. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15913–15919.
- [48] Y. Wang, T. Liu, S. M. Fang, F. L. Chen, *J. Power Sources* **2016**, *305*, 240–248.
- [49] R. M. Xing, Y. R. Wang, Y. Q. Zhu, S. H. Liu, C. Jin, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 260–264.
- [50] X. L. Yue, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 131–135.
- [51] M. Torrell, S. Garcia-Rodriguez, A. Morata, G. Penelas, A. Tarracon, *Faraday Discuss.* **2015**, *182*, 241–255.
- [52] S. E. Yoon, J. Y. Ahn, B. K. Kim, J. S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 13558–13565.
- [53] K. Xie, J. Zhang, S. Xu, B. Ding, G. Wu, T. Xie, Y. Wu, *Fuel Cells* **2014**, *14*, 1036–1045.

Eingegangen am 4. August 2016,  
akzeptierte Fassung veröffentlicht am 7. Oktober 2016  
endgültige Fassung veröffentlicht am 21. April 2017  
übersetzt von M.Sc. Kevin Schiemann (Jülich)