

Abstract: Wasserstoff (H₂) aus erneuerbaren Energien wird einen wachsenden Einfluss auf die globale Energiedynamik hin zu nachhaltigen und kohlenstoffneutralen Standards haben. Der Anteil von grünem H₂ ist noch zu gering, um das Netto-Null-Ziel zu erreichen, während die Nachfrage nach hochwertigem Wasserstoff weiter steigt. Diese Faktoren verstärken den Bedarf an wirtschaftlich tragfähigen H₂-Erzeugungstechnologien. Der vorliegende Artikel zielt darauf ab, die bestehenden Technologien zur Erzeugung von hochwertigem H₂ auf der Grundlage von Solarenergie zu bewerten. Technologien wie die Wasserelektrolyse, die photoelektrochemische und die solare thermochemische Wasserspaltung, Flüssigmetallreaktoren und die Plasmakonversion nutzen die Sonnenenergie direkt oder indirekt (als kohlenstoffneutrale Elektronen) und werden im Hinblick auf ihren derzeitigen Entwicklungsstand, ihre technischen Grenzen und ihr Zukunftspotenzial untersucht.

1. Einleitung

Die Produktion von grünem H₂ aus erneuerbaren Energiequellen (Sonne, Wind, Wasser) ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einer kohlenstoffneutralen Zukunft. Die Energiewende wird alle Sektoren umfassen, einschließlich des Ausstiegs aus fossilen Brennstoffen und "kohlenstoffarmem" Wasserstoff als kurz- bis mittelfristige Brückentechnologie.

In dieser neuen Ära wird H₂ eine Schlüsselrolle bei der Energieerzeugung und -speicherung spielen. Im Einklang mit dem europäischen Green Deal werden ehrgeizige Dekarbonisierungsziele der Stärkung einer nachhaltigen und effizienten H₂-Produktion und -Speicherung sowie der sicheren Verteilung und dem Transport zu verschiedenen Endverbrauchern, einschließlich der Wärme- und Stromerzeugung und der gesamten Versorgungskette Priorität ein-

[*] Dr.-Ing. M. E. Ivanova, M.Sc. L.-A. Schäfer, Prof. Dr. N. H. Menzler, Prof. Dr.-Ing. O. Guillon

Institute of Energy and Climate Research IEK-1: Materials Synthesis and Processing, Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ)
Leo-Brandt-Str., 52425 Jülich (Deutschland)
E-mail: m.ivanova@fz-juelich.de

Prof. Dr.-Ing. R. Peters, Dr.-Ing. M. Müller
Institute of Energy and Climate Research IEK-14: Electrochemical Process Engineering, Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ)
Leo-Brandt-Str., 52425 Jülich (Deutschland)

Dr. S. Haas, Dr. M. F. Seidler
Institute of Energy and Climate Research IEK-5: Photovoltaics, Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ)
Leo-Brandt-Str., 52425 Jülich (Deutschland)

Dr. G. Mutschke, Prof. Dr. K. Eckert
Institute of Fluid Dynamics, Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR)
Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden (Deutschland)

Dr. P. Röse, M.Sc. C. Gosselindemann, Dr.-Ing. A. Weber
Institute for Applied Materials – Electrochemical Technologies (IAM-ET), Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Adenauerring 20b, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-mail: philipp.roese@kit.edu

Dr. S. Calnan, Ing. R. Bagacki, Prof. Dr. R. Schlatmann
Institute Competence Centre Photovoltaics Berlin (PVcomB), Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB)
Schwarzschildstrasse 3, 12489 Berlin (Deutschland)

M.Sc. L.-A. Schäfer, Prof. Dr. N. H. Menzler, Prof. Dr.-Ing. O. Guillon
Institute of Mineral Engineering (GHI), RWTH Aachen University
Forckenbeckstraße 33, 52074 Aachen (Deutschland)

Prof. R. van de Krol, Dr. F. Liang, Dr. F. F. Abdi
Institute for Solar Fuels, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB)
Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin (Deutschland)
E-mail: fatwa.abdi@helmholtz-berlin.de

Dr.-Ing. S. Brendelberger, Dr.-Ing. N. Neumann, Dr.-Ing. J. Grobbel, Dr. M. Roeb, Prof. Dr. C. Sattler
Institute of Future Fuels, German Aerospace Center (DLR)
Linder Höhe, 51147 Köln-Porz (Deutschland)
E-mail: stefan.brendelberger@dlr.de

Dr.-Ing. I. Duran, M. E. C. Hofberger, Dr.-Ing. L. Stoppel, M. Sc. N. Uhlenbruck, Prof. Dr.-Ing. T. Wetzel
Institute for Thermal Energy Technology and Safety (ITES), Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-mail: ines.duran@kit.edu

Dr.-Ing. B. Dietrich, Prof. Dr.-Ing. T. Wetzel
Institute of Thermal Process Engineering (TVT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Dr. D. Rauner, Prof. U. Fantz
Augsburg University
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)

Dr. A. Hecimovic, Prof. U. Fantz
Max-Planck-Institute for Plasma Physics
Boltzmannstraße 2, 85748 Garching (Deutschland)
E-mail: ursel.fantz@ipp.mpg.de

Dr. N. Kulyk, Prof. Dr. J. Harting
Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy (IEK-11), Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ)
Cauerstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-mail: j.harting@fz-juelich.de

Prof. Dr. J. Harting
Department of Chemical and Biological Engineering and Department of Physics, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Cauerstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

räumen. "H₂-Valleys" als regionale H₂-Ökosysteme werden den Weg zu einer globalen nachhaltigen H₂-Wirtschaft bereiten. Prognosen des Hydrogen Council zufolge wird der

Anteil von H₂ am europäischen Energiemix bis 2050 auf 13–14 % steigen, wobei jährlich mehr als 500 Millionen Tonnen H₂ produziert werden.^[1] Daher steigt die Nachfrage nach



Mariya E. Ivanova ist Chemieingenieurin und Materialwissenschaftlerin (Promotion UCTM Sofia 2008). Sie führt die Aktivitäten im Gebiet der Protonenleitenden keramischen Brennstoff- und Elektrolyse Zellen im Institut für Energie und Klima Forschung IEK-1 am Forschungszentrum Jülich GmbH, Deutschland. Ihr wissenschaftlicher Fokus liegt auf die Entwicklung von protonleitenden keramischen Materialien und elektrochemischen Vorrichtungen für die Vorführung und Validierung von verschiedenen Technologien, z.B., Generierung, Extrahierung, Reinigung und Komprimierung von Wasserstoff. (Korrespondierende Autorin für Hochtemperatur-Elektrolyse-Technologien, d.h. SOEC, PCES und elektrochemische Komprimierung)

spondierende Autorin für Hochtemperatur-Elektrolyse-Technologien, d.h. SOEC, PCES und elektrochemische Komprimierung)



Ursel Fantz studierte Physik und promovierte in Elektroingenieurwesen im 1995. Sie ist die Leiterin der "ITER Abteilung für Technologie und Diagnostik" am Max-Planck-Institut für Plasma Physik, Garching und Professor an der Universität von Augsburg, wo sie die Gruppe "AG Experimental Plasmaphysik" leitet. Ihre Forschung fokussiert sich auf auf der Physik von Niedertemperaturplasmen und der Plasmatechnologie für die Umwandlung von reichlich vorhandener Molekülen in Chemikalien mit hohem Mehrwert und reicht somit von den Grundlagen bis hin zu Anwendungen und der Entwicklung von Prototypen

als Schnittstelle zwischen physikalischen Grundlagen und technischen Apekten. (Korrespondierende Autorin für Plasma umwandelnde Technologie für Wasserstoff Generierung)



Fatwa F. Abdi ist Gruppenleiter und stellvertretender Leiter des Instituts für Solare Brennstoffe am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH. Er promovierte im Gebiet des Chemieingenieurwesens an der Universität für Technologie in Delft, Niederlande, im Jahre 2013. Er wurde mit dem Martinus van Marum-Preis der Königlich Niederländischen Gesellschaft der Wissenschaften ausgezeichnet. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Entwicklung neuartiger Materialien und Vorrichtungen für die Produktion von Solartreibstoffen. (Korrespondierender Autor für photoelektrochemische Wasserspaltung)



Stefan Brendelberger studierte Physik an der Universität Karlsruhe und promovierte in Maschinenbau an der RWTH Aachen. Er arbeitete an der Europäischen Weltraumorganisation (Niederlande) und an dem CSIRO Energie Center (Australien). Stefan Brendelberger ist aktuell Teamleiter am Institut für zukünftige Kraftstoffe des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR). Seine Arbeitsschwerpunkte sind Technologien zur Herstellung erneuerbarer Kraftstoffe, thermochemische Redoxzyklen zur Wasserstoffherzeugung unter Nutzung konzentrierter Sonnenstrahlung. In diesem Bereich entwickelt er Verfahrenskonzepte und Komponenten und führt experimentelle und numerische Studien durch. (Korrespondierender Autor für thermochemische Wasserspaltung)

zepte und Komponenten und führt experimentelle und numerische Studien durch. (Korrespondierender Autor für thermochemische Wasserspaltung)



Philipp Röse studierte Chemie an der Philipps Universität in Marburg (Deutschland) und an der Universität Lund (Schweden). Er promovierte (2017) im Bereich der organischen Elektrosynthese. Nach seiner Beschäftigung als Laborleiter an der TU Braunschweig begann er seine unabhängige Forschungslaufbahn am Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien (IAM-ET) am Karlsruher Institut für Technologie. Seine Forschungsschwerpunkte sind die kinetische Analyse von Reaktions- und Transportprozessen in elektrochemischen Zellen für die Wasserelektrolyse, CO₂ Reduktion und organische Elektrosynthesen. (Korrespondierender Autor für Niedertemperatur-Elektrolyseverfahren, d.h. AWE, AEMWE, PEMWE)

organische Elektrosynthesen. (Korrespondierender Autor für Niedertemperatur-Elektrolyseverfahren, d.h. AWE, AEMWE, PEMWE)



Ines Durand schloss 2014 ihr Studium in Chemieingenieurwesen an der Universität Oveido, Spanien, ab und promovierte 2019 mit einer Arbeit über Absorptionsprozesse zur CO₂-Abscheidung am INCAR-CSIC. Sie ist Wissenschaftlerin am Karlsruher Flüssigmetall-Labor (KALLA) am Karlsruher Institut für Technologie KIT. Ihr Forschungsschwerpunkt ist die Wasserstoffherzeugung durch Pyrolyse von Methan auf der Basis von Flüssigmetalltechnologie. (Korrespondierende Autorin für Pyrolyse auf der Basis von Flüssigmetallreaktionstechnologie)

Jens Harting promovierte 2001 in Physik an der Universität Oldenburg in Deutschland. Nach längeren Aufenthalten in London (Großbritannien), Stuttgart (Deutschland), Eindhoven (Niederlande) und Twente (Niederlande) ist er seit 2015 am Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg für Erneuerbare Energien und an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg tätig. Er leitet die Forschungsabteilung "Dynamik komplexer Fluide und Grenzflächen" und konzentriert sich auf die Multiskalenmodellierung und Simulation komplexer Fluide, die eine Brücke von grundlegenden Materialeigenschaften zu Anwendungen in druckbarer Photovoltaik, Brennstoffzellen und Elektrolyseuren schlägt. (Korrespondierender Autor für Simulation)



wendungen in druckbarer Photovoltaik, Brennstoffzellen und Elektrolyseuren schlägt. (Korrespondierender Autor für Simulation)

der Herstellung von grünem H_2 mit hoher Qualität hinsichtlich Reinheit, Feuchtigkeitsgehalt und Druck stetig an.

Um bestimmte Qualitätsanforderungen für die weitere Nutzung zu erfüllen, muss der erzeugte H_2 in der Regel weiter gereinigt und verdichtet werden. Obwohl ausgereifte Technologien für die H_2 -Reinigung und -Kompression in großem Maßstab zur Verfügung stehen, haben sie bestimmte Einschränkungen. Die Hinzufügung zusätzlicher Balance-of-Plant-Komponenten für die H_2 -Behandlung, um die Reinheits- und Druckziele zu erreichen, wirkt sich negativ auf die Gesamtstruktur der Investitions- und Betriebskosten (CapEx, OpEx) und die Gesamteffizienz der Prozesskette aus. Aus diesen Gründen muss die Entwicklung neuer technologischer Wege zur Erzeugung ausreichender Mengen hochreinen, trockenen und komprimierten grünen H_2 priorisiert werden. Besonders interessant ist die direkte oder indirekte Umwandlung von Solarenergie in H_2 , unter Verwendung von Strom aus Photovoltaik, Wärme und Strom aus konzentrierten Solaranlagen oder Photonen für die photoelektrochemische Wasserspaltung.^[2,3] Diese technologischen Wege, die den Kern des Innovationspool-Projekts "Solarer H_2 , hochrein und komprimiert" (d.h. H_2 aus Solarenergie) bilden, sind Gegenstand des vorliegenden Übersichtsartikels. Biologische und biokatalytische Verfahren liegen außerhalb des Rahmens dieser Übersichtsarbeit.

Um eine wesentliche Optimierung der gesamten Prozesskette zu erreichen, ist es notwendig, die Qualität und Eignung des bereitgestellten H_2 im Hinblick auf die jeweiligen Anwendungen zu bewerten (und ggf. in einem tolerierbaren Rahmen anzupassen). Der vorliegende Artikel gibt daher zunächst einen Überblick über die Anforderungen an H_2 im Hinblick auf die wichtigsten Verwendungszwecke. Anschließend werden Technologien zur H_2 -Erzeugung mittels Solarenergie auf der Grundlage der Wasserspaltung und des Crackings von Biokohlenwasserstoffen vorgestellt, wobei ihre technischen Vorteile und Grenzen in Bezug auf die erreichte H_2 -Reinheit und den Druck hervorgehoben werden. Elektrochemische H_2 -Trenn- und Kompressionstechnologien werden ebenfalls kurz betrachtet, zusammen mit numerischen Simulationen auf verschiedenen Skalen als übergreifender Ansatz zur Unterstützung der technologischen Entwicklung. Abschließend werden eine vergleichende Zusammenfassung der Technologien und ein Ausblick gegeben.

2. Anforderungen an die Wasserstoffqualität in Bezug auf die Hauptanwendungen

H_2 ist ein wertvoller Rohstoff in verschiedenen Industriesektoren wie der Stahlherstellung, der chemischen Industrie, der Zementindustrie und der verarbeitenden Industrie. In Kombination mit Kohlendioxid können Kohlenwasserstoffe und synthetische Kraftstoffe hergestellt werden. H_2 wird auch in Haushalten, im Dienstleistungssektor und in der Mobilität eingesetzt. Für all diese Zwecke werden Umwandlungstechnologien wie chemische Reaktoren, Gasbrenner, Verbrennungsmotoren, Gasturbinen und Brennstoffzellen

(Polymer-Elektrolyt-Membranen – PEM, Festoxid – SOFC) eingesetzt (Abbildung 1). Die Standards für H_2 in Bezug auf Reinheit und Verdichtungsgrad unterscheiden sich je nach Anwendung beträchtlich und werden im Folgenden kurz dargestellt.

2.1. Reinheit des Wasserstoffs für verschiedene Anwendungen

Mehrere Faktoren beeinflussen die Reinheit von H_2 , z.B. die Produktions- und Umwandlungstechnologie, aber auch das Verteilungsnetz (Pipelines, Tanks usw.).

Die für PEM-Brennstoffzellen erforderliche H_2 -Reinheit ist in den Normen SAE J2719, DIN EN 17124 und ISO 14687:2019 festgelegt. Abbildung 2 veranschaulicht die maximal zulässige Konzentration von Verunreinigungen in ppm gemäß der ISO-Norm. Im Allgemeinen muss H_2 eine Reinheit von $\geq 99.97\%$ aufweisen, d.h. 300 ppm ($\mu\text{mol mol}^{-1}$) an Nicht-Wasserstoffgasen insgesamt und 1 mg kg^{-1} Partikel. Die wichtigsten tolerierten Verunreinigungen sind bis zu 300 ppm Helium (He) oder 100 ppm Stickstoff und Argon, und 200 ppm He. Die nächste Stufe der Verunreinigungen umfasst Wasser (5 ppm), Sauerstoff (2 ppm), Kohlendioxid (2 ppm) und Kohlenwasserstoffe (2 ppm), gemessen auf Methanbasis. Einige Schadstoffe können nur im Sub-ppm-Bereich toleriert werden, der als Höchstkonzentration definiert ist: 200 ppb Kohlenmonoxid, 200 ppb Ameisensäure, 10 ppb Formaldehyd, 4 ppb Schwefel (überwacht als H_2S), 100 ppb Ammoniak und 50 ppb Halogenate. Während die Hauptverunreinigungen in dem von PEM-Wasserelektrolyseuren (PEMWE) erzeugten H_2 Wasser und Sauerstoff sind, können andere Verunreinigungen wie Stickstoff auch vorhanden sein.^[4] Stickstoff wird in der Regel durch Spülen eingebracht, während eine Kombi-

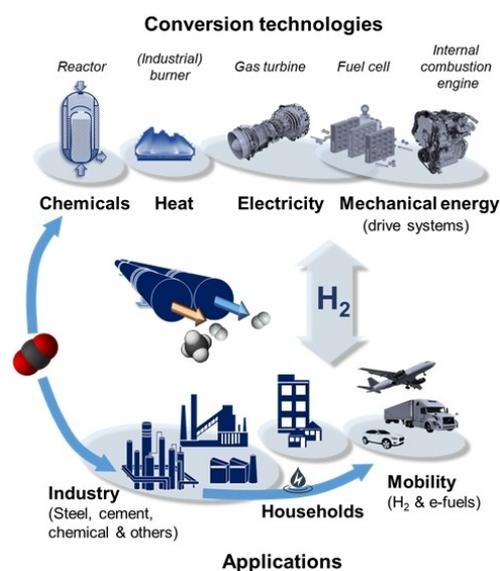


Abbildung 1. Prinzipskizze von Wasserstoff in Verbindung mit verschiedenen Umwandlungstechnologien und seiner Verwendung in Industrie, Haushalt und Mobilität.

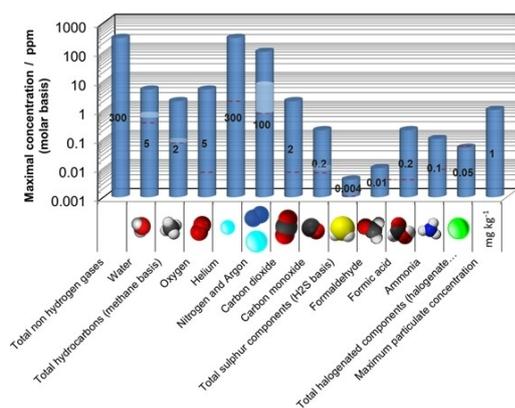


Abbildung 2. Wasserstoffreinheit gemäß ISO-Norm (2012) 14687–2:2012, entnommen aus Ohi,^[7] ergänzt durch Daten zur Kraftstoffqualität einer japanischen Wasserstofftankstelle (HRS), die von einem Erdgas-Dampfreformer versorgt wird, und Daten zur spezifischen Nachweisgrenze.

nation aus O_2 und N_2 aus Leckagen resultieren kann. Andere Spurenverunreinigungen wie Ammoniak und Kohlendioxid können über das Zulaufwasser eingebracht werden, während Halogene und Sulfide auf die Korrosion der Elektrolyseurkomponenten zurückzuführen sein können. Der Standard ISO 14687:2019 (Wasserstoff-Kraftstoff-Qualität – Produktspezifikation) und SAE J2719–202003 für Wasserstoff-Kraftstoff-Qualität für Brennstoffzellen-Fahrzeuge (automotiv)^[5,6] schreiben für Brennstoffzellen eine Wasserstoffreinheit von $\geq 99.97\%$ vor, wovon maximal 5 ppm für Wasser oder Sauerstoff und 300 ppm für Stickstoff zulässig sind.

2.2. Grad der Wasserstoffverdichtung für verschiedene Anwendungen

Die Verdichtung von H_2 spielt eine wichtige Rolle in der Wertschöpfungskette von der Produktion bis zur Nutzung. Grüner H_2 , der aus intermittierender erneuerbarer Solarenergie (oder anderen erneuerbaren Energien) erzeugt wird, kann saisonale Schwankungen bei der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien ausgleichen und muss für eine kontinuierliche Energie- (oder Rohstoff-) Versorgung von Industrie, Haushalten und Verkehrsanwendungen gespeichert werden. Abbildung 3 zeigt die Druckstufen von H_2 in der Versorgungskette für verschiedene industrielle Anwendungen, Netzeinspeisung, Befüllung von Gasflaschen, H_2 -Tankstellen usw. In der chemischen Industrie wird H_2 für die Ammoniakproduktion und für Hydrogenierungsprozesse verwendet. Je nach Prozessbedingungen liegt der erforderliche Druck zwischen 60 und 300 bar. Im Mobilitätssektor muss H_2 wiederum lokal gespeichert werden, was in Salzkaavernen bei Drücken zwischen 60 und 200 bar realisiert werden kann. Die Verteilung von H_2 könnte über ein ausgebautes Pipelinennetz mit einem Betriebsdruck von 60 bis 100 bar erfolgen, ähnlich wie beim Erdgasnetz (NG). Die H_2 -Speicherung für Pkw und Lkw erfolgt aus Platzgründen

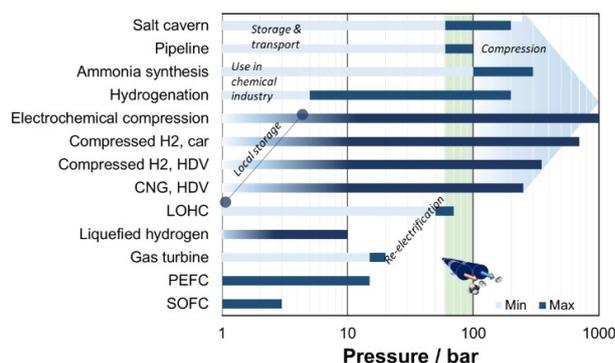


Abbildung 3. H_2 Druckstufen für die Lieferkette.

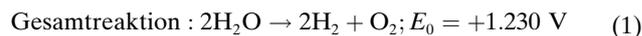
bei Drücken von bis zu 700 bar, während Brennstoffzellen bei niedrigeren Drücken, z. B. zwischen 1 und 15 bar, arbeiten.

3. Bewertung verschiedener Technologien für die Wasserstoffproduktion angetrieben durch Solarenergie

Wie bereits erwähnt, kann H_2 mittels Sonnenenergie durch direkte Nutzung des Sonnenlichts zur Erzeugung von Elektronen oder Wärme in Prozessen wie der (photo-)elektrochemischen Wasserspaltung (Elektronen), der thermochemischen Wasserspaltung (Wärme) und in Flüssigmetallreaktoren (Wärme) erzeugt werden; oder indirekt durch i) PEMWE-Kopplung mit Photovoltaikanlagen, die aus Sonnenenergie grüne Elektronen ernten, oder ii) Einspeisung aus dem Netz (Strom, Wärme) mit großen Anteilen von Sonnenenergie in Prozessen wie Wasserelektrolyse, Flüssigmetall- und Plasmareaktoren. In den folgenden Kapiteln werden die direkten und indirekten Technologiepfade im Rahmen des Innovationspool-Projekts “Solarer H_2 : hochrein und komprimiert” in absteigender Reihenfolge ihrer Reife behandelt.

3.1. Wasserelektrolyse

Die etablierteste Technologie zur Herstellung von grünem H_2 ist die Wasserelektrolyse, d. h. die Wasserspaltung, die mit erneuerbarem Strom betrieben wird (Gl. 1).^[8–12]



Die Elektrolyse ermöglicht Energiespeicherung, Netzausgleich und Sektorkopplung durch Power-to-X Ansatz. Daher ist die Senkung der Technologiekosten sowie auch die Bereitstellung von Flexibilität für das Stromsystem von entscheidender Bedeutung. Diese Technologie liefert hochreines H_2 und ist in technischem Maßstab am einfachsten umzusetzen.

Je nach Art der verwendeten Materialien und der Prozessbedingungen können Wasserelektrolyseure in alkalische (AWE: Alkalische Wasserelektrolyse; AEMWE: Anionenaustauschermembranen Wasserelektrolyse) und saure (PEMWE) Systeme unterteilt werden, die bei Temperaturen unter 100 °C arbeiten (Abbildungen 4 und 5), oder in Systeme auf Keramikbasis, die bei höheren Temperaturen betrieben werden (PCEC: 400–650 °C und SOEC: 700–900 °C, Abbildung 6).

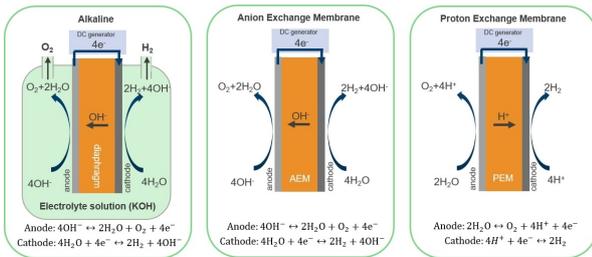


Abbildung 4. Niedertemperatur-Elektrolyse-Technologien (nachgezeichnet aus dem IRENA-Bericht über die Kostenreduzierung von grünem H_2 ^[13]).

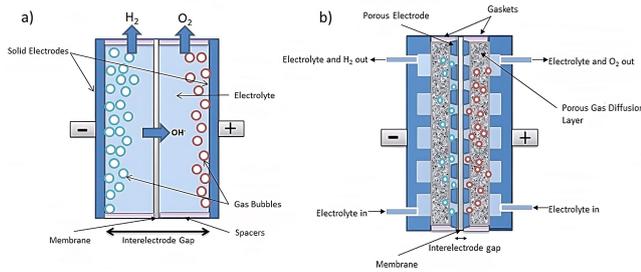


Abbildung 5. Schematischer Zellaufbau der alkalischen Wasserelektrolyse im a) klassischen- und b) Zero-Gap-Design.^[15] (Nachdruckgenehmigung durch RSC Advances).

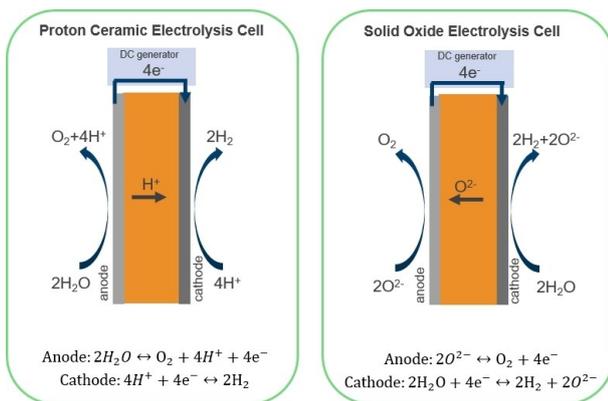


Abbildung 6. Festoxidzellen für die Hochtemperatur-Elektrolyse: PCEC mit einem protonenleitenden Festelektrolyten (links) und SOEC mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten (rechts). (SOEC: nachgezeichnet aus dem IRENA-Bericht über die Kostenreduzierung von grünem H_2 ^[13]).

3.1.1. Alkalische Wasserelektrolyse (AWE)

Diese Technologie hat einen hohen Reifegrad (Technology Readiness Level (TRL) 8–9), und Anlagen im Megawattbereich gibt es schon seit langem.^[8–10] AWE wird bei Temperaturen im Bereich von 50 °C bis 90 °C und Drücken bis zu 30 bar betrieben.^[14] Als Elektrolyt werden konzentrierte alkalische Lösungen verwendet. In klassischen AWE-Einrichtungen sind die Elektroden durch ein Diaphragma (≈ 0.5 mm) getrennt, das für Wasser und Hydroxidionen durchlässig ist (Abbildung 5a).^[15] Dadurch wird die Crossover von Wasserstoff und Sauerstoff reduziert, was zu einer hohen H_2 -Reinheit (≈ 99.8 %) und Geräteeffizienz führt.^[16–21] Im Vergleich zur PEMWE-Technologie sind die Anforderungen an die Reinheit des Elektrolyten geringer und die Katalysatoren sowie die Diaphragmen sind robuster.^[22] Die klassische AWE leidet jedoch unter niedrigen Stromdichten und Wirkungsgraden in einer Stapelkonfiguration (< 0.4 A cm^{-2} ; ≈ 60 –70 %).^[14,23–26] Der eindeutige Vorteil von AWE liegt in den geringeren Kosten aufgrund der Verwendung von reichlich vorhandenen Nichtedelmetallkatalysatoren auf der Basis von Ni, Co, Fe und Mo.^[27–39] Die Lebensdauer von AWE-Einrichtungen ist länger, und die damit verbundenen Wartungskosten sind im Vergleich zu anderen etablierten Technologien deutlich geringer.^[8,10,14,40–42]

Moderne Designs von AWE folgen einem Nullspaltkonzept (so gen. Zero-Gap-Design),^[43,44] und bieten so höhere Stromdichten und Wirkungsgrade zu günstigen Kosten.^[45] In diesem Fall wird die Membran durch eine dünnere (< 0.2 mm) Polymermembran ersetzt (Abbildung 5b^[15]). Da sich zwischen den beiden Elektroden fast kein Gas bildet, wird der Crossover im Vergleich zur herkömmlichen Bauweise vorteilhaft reduziert.

Bei der so genannten Anionenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (AEMWE, TRL 2–4) wird eine hydroxidionenleitende Membran (z. B. Fumasep[®] FAS-50 oder FAPQ, AMI 7001 usw.) zwischen den porösen Elektroden eingefügt.^[46–51] Die aktuelle Forschung im Bereich AEMWE konzentriert sich auf die Erhöhung der Lebensdauer der Membranen und die Verbesserung des Gastransports in den mikroporösen Schichten.^[52,53]

Die Reinheit des erzeugten H_2 beträgt in der Regel mehr als 99.9 %, während die Reinheit von O_2 im Bereich von 99.0 bis 99.5 % liegt,^[54] und beide können durch katalytische Gasreinigungssysteme auf 99.999 % erhöht werden.^[54] Da die beiden Produktgase explosive Gemische bilden können, ist aus Sicherheitsgründen eine Notabschaltung des gesamten Elektrolyseursystems bei einem Mischungsschwellenwert von 2 Vol.-% üblich.^[55,56] Außerdem führt der Gascrossover zu einer Verringerung des Gesamtwirkungsgrades durch unerwünschte Nebenreaktionen. Um einen kontinuierlichen Elektrolysebetrieb zu gewährleisten, ist es daher unerlässlich, die Verunreinigung des Produktgases während des Betriebs so gering wie möglich zu halten. Der Betrieb im sehr niedrigen partiellen Belastungsbereich (< 20 % der Gesamtleistung) muss jedoch vermieden werden, da er hinsichtlich der Gaskontamination und der Sicherheitsrisiken kritischer ist. Dies macht den Anschluss an das

bestehende Stromnetz auf Basis erneuerbarer Energien zu einer sehr anspruchsvollen Aufgabe. Höhere Stromdichten führen gleichzeitig zu einem Anstieg der Wärmeproduktion, hauptsächlich aufgrund von Aktivierungsüberspannungen, was wiederum die Gasverunreinigungen erhöht. Um eine möglichst hohe Gasreinheit und Energieeffizienz bei der Elektrolyse zu erreichen, müssen alle Zellkomponenten, Materialien und Prozessparameter genau aufeinander abgestimmt werden.^[11,57,58]

Ein weiterer wichtiger Prozessparameter ist der Druck, da die anschließende Verdichtung der Gase energieintensiv ist und die Gesamteffizienz des Prozesses deutlich verringert. Kommerzielle Systeme, wie die von Enapter, arbeiten heute typischerweise mit Drücken zwischen 8 und 35 bar.^[59] Die Erhöhung des Drucks hat keinen Einfluss auf die H₂-Produktionsrate,^[10,60–62] aber es löst sich mehr Gas im Elektrolyten,^[58] was zu höheren Konzentrationsgradienten für die Diffusion durch den Separator und schließlich zu mehr Verunreinigungen führt. Die Gasverunreinigung kann erheblich reduziert werden, wenn die Vermischung von Anolyt und Katholyt während des Betriebs sorgfältig vermieden wird.

3.1.2. Polymeraustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEMWE) und Kopplung mit Photovoltaikanlagen (PV)

Die PEM-Elektrolyse (TRL 8–9) wird mit reinem Wasser und Stromdichten im Bereich von 2 A cm⁻²/1.7 V mit Wirkungsgraden von über 72 % betrieben^[43] (bis zu 4 A cm⁻² bei hohen Wirkungsgraden noch möglich). Die Polymer-Austauschmembran ist im Gegensatz zu den Diaphragmen in der alkalischen Elektrolyse gasdicht. Um jedoch die gewünschte Protonenleitfähigkeit zu erreichen, muss Wasser auf molekularer Ebene durch funktionelle Sulfonsäuregruppen im Nafion[®]-Membranrückgrat absorbiert werden. Edelmetalle wie Iridium (Ir) werden in der Regel als Katalysatoren eingesetzt, um die H₂-Reinheit an der Kathode zu verbessern, da der permeierende Sauerstoff direkt in Wasser umgewandelt wird.

Der Betrieb der Elektroden bei verschiedenen Druckniveaus, insbesondere an der Kathode, ist thermodynamisch vorteilhaft. In diesem Fall ist keine zusätzliche Kompression erforderlich. Der durchschnittliche Druck in kommerziellen Elektrolyseuren liegt zwischen 30 und 40 bar. Drücke von über 500 bar sind technisch möglich, allerdings befinden sich solche Elektrolyseure noch in einem frühen Entwicklungsstadium und werden industriell kaum berücksichtigt.^[63] Die Gaszusammensetzung an der Kathode wird durch den Druck nicht beeinflusst, da der eindringende Sauerstoff elektrochemisch reduziert wird oder katalytisch mit Wasserstoff am Platinkatalysator (Pt) zu Wasser reagiert.^[25] Bei dünnen Membranen (<180 µm) wird an der Anode ein Rekombinationskatalysator eingesetzt, um Wasserstoffkonzentrationen von weniger als 2 % in Sauerstoff oder eine sofortige Auflösung in Luft zu gewährleisten.^{[64][65]}

Die Betriebsbedingungen von PEMWE machen diese Technologie ideal für die Kopplung mit Photovoltaikanlagen (PV).^[66] Der von den PV-Anlagen geerntete Strom

kann durch direkte Kopplung und durch DC-DC-Wandlung (DC: Gleichstrom) auf die PEM-Elektrolyseure übertragen werden. Beide Ansätze zielen darauf ab, den Arbeitspunkt der PV-Module nahe an ihrem maximalen Leistungspunkt (MPP) zu halten. Um die Eigenschaften der PV-Anlage und des Elektrolyseurs in einem direkt gekoppelten System aufeinander abzustimmen, kann die Anzahl der in Serie geschalteten PV- und Elektrolysezellen variiert werden. Durch die direkte Kopplung lassen sich unter Laborbedingungen höchste Wirkungsgrade erzielen. In Verbindung mit hocheffizienten Multi-Junktion-Konzentrator-Solarzellen hat dieser Ansatz Wirkungsgrade von bis zu 30 % bei der Umwandlung von Sonnenenergie in H₂ (Solar-To-Hydrogen STH, η_{STH}) ermöglicht,^[67,68] und etwa 18 % bei kleinen outdoor-Tests (einzelne PV-Zelle).^[69] Hervorragende Ergebnisse wurden auch in large-scale Tests (PV-Leistung PPV = 100 s of W bis 20 kW) mit kommerziell erhältlichen Si-basierten Solarzellen nachgewiesen.^[70–75] Für eine solche Kopplung wurde im Langzeitbetrieb^[76] unter variierender Sonneneinstrahlung und Umgebungstemperatur ein Wirkungsgrad von 94 %, bezogen auf die potenzielle Energieleistung am MPP, ermittelt. Die variierenden Bedingungen führen hauptsächlich zu einer Änderung der I-U-Kennlinie des PV-Teils, so dass Optimierungen in Betracht gezogen werden müssen.^[77] Die zweite wichtige Kopplungsstrategie nutzt die DC-DC-Wandlung und die MPP-Tracking-Elektronik zur weiteren Optimierung der H₂-Produktion.^[78–82] Da moderne DC-DC-Wandler einen hohen Wirkungsgrad haben (96–99 %^[83]), kann ihr Einsatz ein lohnenswerter Kompromiss im Hinblick auf die Gesamteffizienz des Systems sein, insbesondere unter Bedingungen, für die eine direkte Kopplung nicht optimal ist (z. B. Teilverschattung der PV-Anlage). DC-DC-Wandler verursachen zusätzliche Vorlaufkosten,^[72,80] können aber die Verdrahtungskosten senken und die Flexibilität erhöhen.^[83,84] Eingehende Analysen dieser beiden Ansätze für die resultierenden H₂-Kosten sind selten, jedoch wurde ein Vorteil von 3–6 % bei den H₂-Produktionskosten für die direkte Kopplungstechnologie angegeben.^[76]

3.1.3. Wasserelektrolyse mit Festoxidzellen

Eine Schlüsseltechnologie mit den höchsten Wirkungsgraden für die H₂-Produktion ist die Wasserelektrolyse mit Festoxidzellen (Solid Oxide Cell, SOC). SOC bezieht sich im Allgemeinen auf zwei Arten von keramischen elektrochemischen Zellen: i) Festoxid-Elektrolysezellen mit einem sauerstoffionenleitenden Elektrolyten (SOEC, Abbildung 6, rechts) und ii) protonenleitende Elektrolysezellen mit einem protonenleitenden Elektrolyten (PCEC, Abbildung 6, links).

Der Hauptunterschied zwischen einer SOEC und einer PCEC liegt in der Art der Ladungsträger, die durch den Festelektrolyten diffundieren, nämlich Sauerstoffionen bzw. Protonen. Daraus ergeben sich verschiedene Funktionsprinzipien, Temperaturen sowie spezifische Materialien, aus denen die Zellen bestehen, und vor allem eine unterschiedliche Reinheit des erzeugten H₂. Im Falle eines SOEC liegt die ohne weitere Reinigung erreichte H₂-Reinheit bei

$\leq 99.9\%$ (Wert basierend auf einer Schätzung^[40]), während im Falle eines PCEC H_2 mit einer Reinheit von $\geq 99.97\%$ direkt hergestellt werden kann.^[85]

Der Hauptvorteil der SOC-basierten Elektrolyse gegenüber den Niedertemperaturtechnologien ist die hohe theoretische Energieeffizienz. Ein ideales System könnte einen Wirkungsgrad von 100 % erreichen, wenn die durch interne Verluste erzeugte Wärme vollständig im System verbleibt (keine Wärmeableitung und andere Verluste) und für die endotherme Wasserelektrolyse-Reaktion verwendet wird (der sogenannte thermoneutrale Betrieb). In einem realen System lassen sich jedoch Wärmeverluste und nicht ideale Wärmetauscher nicht vermeiden, so dass mehr Wärme benötigt wird. Je nach Zelldesign kann der SOEC-Betrieb bei 1.5 V zu einer recht hohen Stromdichte und damit zur Degradation der Zelle führen. In diesem Fall sind andere Wärmequellen wie elektrische und solare Erwärmungseinrichtungen, oder industrielle Wärme erforderlich. Wird die gesamte benötigte Wärme von einer externen Quelle geliefert, die Abwärme als Ersatz für elektrische Energie zur Dampferzeugung, Beheizung von Leitungen und Reaktionswärme bereitstellt, ist ein Wirkungsgrad (nur unter Berücksichtigung des elektrischen Inputs) von über 100 % möglich, ohne dass die Zelle unter harten Lastbedingungen ernsthaft beeinträchtigt wird. Ein Wirkungsgrad von $\approx 100\%$ wird bereits erreicht, wenn man die höheren Heizwerte (HHV) von Wasserstoff (84 % niedrigere Heizwerte (LHV)) für aktuelle SOEC-Systeme berücksichtigt, die mit Dampf/Wärme aus anderen industriellen Prozessen (z. B. Stahlindustrie, wie das Sunfire-System für Salzgitter Flachstahl GmbH, Germany) versorgt werden.

SOCs können außerdem in umgekehrter Richtung arbeiten und zwischen Brennstoff^[86] und Elektrolysezellen-Modus umgeschaltet werden,^[87] was für H_2 -basierte Energiespeichersysteme nützlich ist. SOC sind nicht auf H_2 -Kraftstoff beschränkt: Sie können mit Reformatgasgemischen, Ammoniak oder sogar intern reformierten Kohlenwasserstoffen versorgt werden.^[88–90] Bei der Elektrolyse kann mit Hilfe von Strom und Wärme aus Sonnenenergie Synthesegas oder Kohlenmonoxid für nachfolgende chemische Prozesse erzeugt werden.^[91–93]

Die Kombination von SOEC und konzentrierter Solartechnik wurde bereits in den vergangenen Jahrzehnten^[94–97] und in letzter Zeit^[98–102] intensiv untersucht. Die neueren Arbeiten liefern einen soliden experimentellen Nachweis für das Konzept und zeigen, dass der Betrieb von SOEC mit Solarwärme machbar und vielversprechend ist. Da die PCEC-Technologie noch nicht so ausgereift ist, konnten nur sehr wenige Daten über die Integration von protonenleitenden Zellen mit Solarenergie gefunden werden. Die Arbeit von Ghosh et al.^[103] bietet jedoch Einblicke in die Integration einer protonenleitenden Brennstoffzelle (PCFC) und nicht einer PCEC.

3.1.3.1. Festoxidelektrolysezellen (SOEC)

SOECs (TRL 6–7) arbeiten in der Regel im Bereich von 700–900 °C,^[104] um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit im

Festoxidelektrolyten zu erreichen (unter Berücksichtigung technisch machbarer Elektrolytdicken). Die hohen Betriebstemperaturen ermöglichen den Einsatz von kostensparenden, edelmetallfreien Elektrokatalysatoren. Andererseits wird die thermisch aktivierte Alterung beschleunigt, so dass die aktuelle Forschung auf eine Absenkung der Temperatur abzielt.^[105] Dies erweitert zusätzlich die Möglichkeiten einer kostengünstigeren Materialauswahl für Stack- und Peripheriekomponenten, z. B. für Interconnects, Wärmetauscher etc.

Die Materialauswahl für SOEC-Zellen und -Stacks basiert auf der chemischen und thermomechanischen Kompatibilität mit dem Festelektrolyten, d. h. Fluorite, Perowskite usw.^[106] Elektrolyte auf Zirkoniumdioxidbasis erfüllen die Anforderungen an eine geringfügige elektronische Leitfähigkeit, was bei alternativen Elektrolyten wie Gd- oder Sm-dotiertem Ceroxid nicht der Fall ist.^[104] Brenngaselektroden bestehen üblicherweise aus einem Cermet aus Nickel und einem der oben genannten Elektrolytmaterialien. Die größte Herausforderung besteht darin, gleichzeitig eine hohe elektrokatalytische Aktivität, eine hohe Ionenleitfähigkeit und eine geringe Zersetzung zu erreichen. Als übliche Lufterktroden werden Materialien vom Perowskit-Typ verwendet, wie z. B. Lanthanmanganite, Ferrite und Kobaltite.^[104,107–109]

Aufgrund der Festkörpurnatur von SOECs konnten in den letzten Jahrzehnten verschiedene Designs entwickelt werden. Heutzutage sind planare Typen, die aus flachen Mehrschichtstrukturen bestehen,^[104] (zusammen mit (mikro-) tubularen Designs), wie elektrolytgestützte (ESC), brenngaselektroden gestützte (ASC) und metallgestützte (MSC) Zellen, am weitesten verbreitet.^[86,110–112]

Um technisch sinnvolle Strom- und Spannungswerte für ein System zu erhalten, werden einzelne Zellen in einem Stapel (Stack) seriell verschaltet. Beim planaren SOEC-Stack-Design werden die Zellen zwischen metallischen Interkonnektoren gestapelt, die einen bipolaren Kontakt mit den Elektroden der benachbarten Zellen gewährleisten. Kontaktierung und Gaszufuhr werden durch Flowfield-Strukturen realisiert, während Schutzbeschichtungen erforderlich sind, um die Korrosion der metallischen Interkonnektoren zu verhindern und die für die Dampfelektrode schädliche Cr-Verdampfung zu reduzieren. Für eine gasdichte Abdichtung werden Glas, Glaskeramik, metallische Lote oder Kompressionsdichtungen verwendet. Bei tubularen Designs gibt es verschiedene Ausführungen. Meistens werden die Zellen monopolar kontaktiert, was zu zusätzlichen Verlusten in der Ebene entlang der Elektroden führt.

Operando-Charakterisierung,^[87,113,114] Datenanalyse und Modellierungsansätze^[86,115–117] auf verschiedenen Skalen sind unerlässlich, um die elektrochemischen Prozesse in den Zellen und Stacks zu verstehen und ihre Leistung und Haltbarkeit zu verbessern.^[117–120]

In kommerziellen oder vorkommerziellen SOFC-Systemen wurden verschiedene SOC-Zell- und Stack-Designs verwendet. Der bisher größte Markt sind die von verschiedenen Unternehmen entwickelten Kraft-Wärme-Kopplungssysteme (KWK) (Combined Heat and Power (CHP)).^[121–130] Obwohl die meisten dieser Unternehmen mit der Entwick-

lung von Zellen, Stacks und Systemen für SOEC-Anwendungen begonnen haben, ist die Zahl der kommerziell erhältlichen Hochtemperatur-Elektrolyseure nach wie vor begrenzt. Ein Beispiel sind die Sunfire SOEC-Systeme^[126,131] mit einer H₂-Produktionsrate von 750 Nm³ h⁻¹ bei bis zu 850 °C, einem Umwandlungswirkungsgrad von über 84 %, einem Verbrauch von 3.6 kWh m_N⁻³ hergestelltem H₂ mit einer Reinheit von über 99.95 % nach einer zusätzlichen Reinigungsstufe, Abbildung 7.

Während bei SOFC Lebensdauern von 4–10 Jahren mit verschiedenen Zellen, Stacks und Systemen erreicht wurden, liegen die nachgewiesenen Lebensdauern von SOECs meist unter 20 kh,^[132] was hauptsächlich damit zusammenhängt, dass die intensive SOEC-Entwicklung erst in den letzten zehn Jahren begonnen hat. Der einfache Ansatz, SOFC-Zellen und -Stacks für SOEC-Anwendungen zu verwenden, hat sich in Bezug auf die Lebensdauer und Haltbarkeit als kritisch erwiesen. So werden neue Elektroden-, Zell- und Stackkonzepte für den Elektrolysebetrieb entwickelt. Darüber hinaus liegt ein weiterer Forschungsschwerpunkt auf Verbesserungen auf der Systemebene, z. B. durch externe Wärmekopplung^[133] oder geringeren Anforderungen an die Wasserqualität (Meerwasser).^[134]

Der Betrieb von SOCs unter Druck bietet Vorteile in Bezug auf die Leistungsdichte, aber noch mehr in Bezug auf die Nutzung des komprimierten Abgases. Eine Reihe von Drucksystemen, die einen SOFC-Stack mit einer Gasturbine kombinieren, haben einen höheren Systemwirkungsgrad gezeigt [Siemens,^[135] MHI^[121]], jedoch auch eine höhere Komplexität, die die Systemsteuerung erschwert und sogar zu schwerwiegenden Ausfällen führen kann. Größere SOEC-Anlagen zur H₂-Produktion wurden bisher bei Atmosphärendruck betrieben.^[136] Im Vergleich zu den zahlreichen Ergebnissen für atmosphärischen Betrieb sind die experimentellen Ergebnisse unter erhöhtem Druck bisher begrenzt. Die Erhöhung des Drucks bei Temperaturen von bis zu 900 °C führt zu Problemen bei der Abdichtung und Druckregelung,^[137] da die keramischen Zellen Druckgradienten zwischen Luft und Brenngas kaum tolerieren können. Bei Tests von kleinen Zellen und Stacks wurde der Betriebsdruck üblicherweise in einem Bereich von ≈1 bis 10 bar eingestellt.^[138–143]



Abbildung 7. Sunfire SOEC-HyLink-System^[131] (Die Grafik wurde mit Genehmigung von Sunfire verwendet).

3.1.3.2. Protonenleitende Elektrolysezellen (PCEC)

Obwohl die ersten Hinweise auf ihr Potenzial bereits in den 1980er Jahren zu finden sind,^[144–146] ist die protonenleitende Zell-(PCC)–Technologie noch nicht so weit ausgereift (TRL 2–4) wie die der SOEC. Aufgrund ihrer inhärenten Vorteile zeichnet sich diese Technologie heute durch eine beschleunigte Entwicklung aus.^[147] Mehrere wesentliche Unterschiede zu konventionellen Nieder- und Hochtemperaturtechnologien machen PCEC zu einer potenziell tragfähigen Technologie für eine schnelle Marktdurchdringung bei geringeren Investitions- und Betriebskosten.

Da PCECs aus protonenleitenden keramischen Materialien bestehen, arbeiten sie effektiv im Temperaturbereich von 400–650 °C,^[148,149] was Degradationsprobleme mindert und zu einem flexiblen Stack-Design mit einfacherer Wartung, Demontage und Recycling führen würde. Außerdem können kostengünstigere Interkonnektoren verwendet werden, und es sind keine Edelmetallkatalysatoren erforderlich (im Vergleich zur PEMWE- und SOEC-Technologie). Darüber hinaus produzieren PCECs trockenen und sauberen H₂ (siehe Produktseite von PCEC in Abbildung 6 (links)), der für die Kompression, den Transport, die Nutzung oder die Lagerung bereit ist. Zellen auf der Basis von protonenleitender Keramik können in ein solarthermisches Stromerzeugungssystem integriert werden.^[103] Darüber hinaus kann die Anlagenbilanz einfacher gehalten werden, was sich wiederum auf die Kosteneffizienz (z. B. entfallen auf H₂-Reinigungstechnologien bis zu 14 % bzw. 30 % der gesamten diskontierten Kapital- und Betriebskosten^[150]) und den Endpreis des Produkts auswirkt.^[151]

Das PCEC-Merkmal zur sofortigen Erzeugung von sauberen und trockenen H₂, der durch Druckbetrieb oder nachgeschaltete Verdichtung komprimiert werden kann, kann große Auswirkungen auf die Kopplung mit anderen Prozessen und Sektoren haben. Um ein technisch geeignetes Niveau der H₂-Verdichtung für eine Reihe von Anwendungen zu erreichen, kann die PCEC-Technologie mit elektrochemischen PEM-Kompressoren (PEM-EHC) gekoppelt werden. Die PEM-EHC-Technologie erfordert eine ausgezeichnete H₂-Reinheit und eine gewisse Vorverdichtung, die beide mit PCECs erreicht werden können (derzeit bis zu 5–12 bar,^[152] H₂-Reinheit von ≥ 99.97 %^[185]).

PCCs basieren typischerweise auf B-substituierten BaZrO₃–BaCeO₃-Lösungen (BZC) als Festelektrolyt, BZC: Ni-basierten Cermets^[148,153] als H₂-Elektrode, und Co-, Fe-, Mn-, Pr-reichen Perowskiten als Luft-/Dampfelektroden.^[154–156] Die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten zielen in der Regel darauf ab, Probleme im Zusammenhang mit der Leistung und der Haltbarkeit der Zellen^[154,157] sowie auch ihrer Skalierbarkeit zu überwinden. Berichte über die PCC-Wasserelektrolyse sind spärlich und oft auf Knopfzellen (≈1–1.5 cm²) beschränkt.^[157,158] Kürzlich wurde das Design der planaren Zellen verbessert und skaliert^[159–166] mit faradaischen Wirkungsgraden von z. B. 82–85 % bei 600 °C und Größen bis zu 25 cm², während für andere Anwendungen (z. B. Kohlenwasserstoff-Dehydrierung) symmetrische Zellen von bis zu 140 cm² berichtet wurden.^[161,167] Tubuläre PCECs mit verbessertem Anodendesign^[154] haben einen

stabilen Betrieb und einen vielversprechenden faradaischen Wirkungsgrad bei hohen Dampfdrücken gezeigt. Die H_2 -Produktionsraten nähern sich dem vorhergesagten Bereich des PCEC-Betriebs und übertreffen die des SOEC-Betriebs unterhalb von 650–700 °C.

Obwohl auf der Materialen- und der Zellherstellungsebene erhebliche Fortschritte erzielt wurden, besteht auf der Stack- und Systemebene noch immer eine wesentliche Lücke. Kürzlich wurde die Integration von PCCs in einen 0.5 kW-Stack^[168] und der Betrieb von PCC unter Druckbedingungen (H_2 -Kompression bis zu 12 bar)^[152] demonstriert. Systematische Daten über die Leistung der Zellen, einschließlich der Druckbedingungen, der Gestaltung haltbarer Dichtungen und Interkonnektoren, der Stapelkonzepte, der Anlagenbilanz (BOP), der Lebenszyklusbewertung (LCA) und der technisch-wirtschaftlichen Analyse (TEA) der PCEC-Technologie in Verbindung mit Endnutzerfällen sind jedoch noch sehr rar. Schließlich gibt es auch nur sehr wenige Daten zu Degradationseffekten, während die Modellierungsbemühungen zur Unterstützung des Stack- und Systemdesigns unzureichend sind, ebenso wie die mit dieser Technologie verbundenen Sicherheits- und Recyclingaspekte.

3.1.4. Zusammenfassende Anmerkungen zur Wasserelektrolyse

Einen direkten Vergleich der Wasserelektrolyse-Technologien bietet Tabelle 1, in der die wichtigsten Leistungsindikatoren (Key Performance Indicators, KPIs) des Stands der Technik (SoA) der Nieder- und Hochtemperatur-Wasserelektrolyse-Technologien zusammengefasst sind. Die Daten zu AWE, AEMWE, PEMWE und SOEC wurden gemäß^[169] erhoben, während Daten zu PCEC nicht verfügbar sind. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, spiegelt sich der TRL in den gesammelten Leistungs-, Haltbarkeits- und Kostendaten wider.

Tabelle 1: Vergleich der “State-of-the-Art Key Performance Indicators, 2020” (SoA-KPIs), zusammengefasst für Nieder- und Hochtemperatur-Wasserelektrolyse-Technologien, basierend auf den Daten im Seed Paper zur H_2 -Produktion der European Research Area (ERA).^[169] Daten zu PCEC sind nicht verfügbar.

SoA KPIs2020	AWE	AEMWE	PEMWE	SOEC
Nominal current density [$A\text{cm}^{-2}$]	0.2–0.8	0.2–2.0	1.0–2.0	0.3–1.0
Voltage range (limits) [V]	1.4–3.0	1.4–2.0	1.4–2.5	1.0–1.5
Operating temperature [°C]	70–90	40–60	50–80	700–850
Cell pressure[bar]	< 30	< 35	< 30	1
Voltage efficiency (LHV) [%]	50–68	52–67	50–68	75–85
Electrical efficiency (stack)[$\text{kWh kg}^{-1} [H_2]$]	47–66	51.5–66	47–66	35–50
Electrical efficiency (system)[$\text{kWh kg}^{-1} [H_2]$]	50–78	57–69	50–83	40–50
Lifetime (stack) [kh]	60	> 5	50–80	< 20
Stack unit size [kW]	1000	2.5	1000	5
Electrode area [cm^2]	10 000–30 000	< 300	1500	200
Cold start (to nominal load) [min]	< 50	< 20	< 20	> 600
Capital costs (stack) minimum 1 MW [USD kW^{-1}]	270	Unknown	400	> 2000
Capital costs (system) minimum 1 MW [USD kW^{-1}]	500–1000	Unknown	700–1400	Unknown

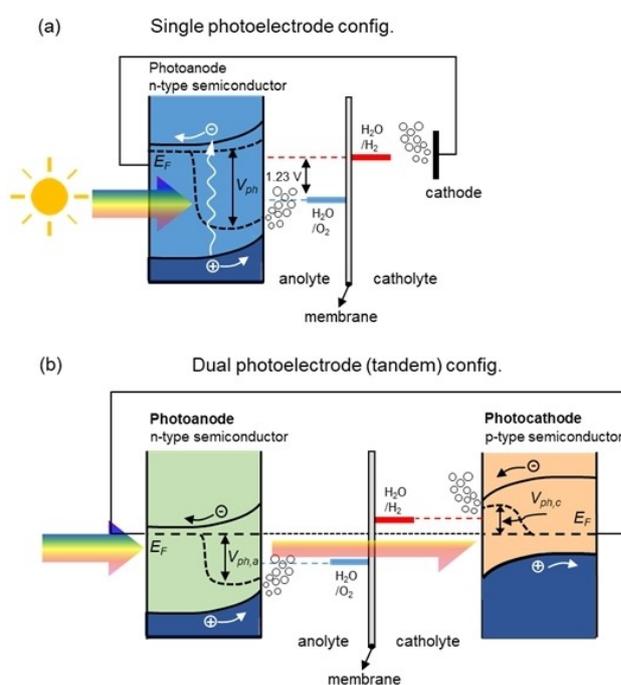


Abbildung 8. Schematische Darstellung der photoelektrochemischen Wasserspaltung in einer Vorrichtung mit (a) einer lichtabsorbierenden Halbleiter-Photoanode und einer dunklen Kathode und (b) zwei lichtabsorbierenden Halbleitern, die als Photoanode und Photokathode dienen. E_F =Fermi-Niveau, V_{ph} =Fotospannung, $V_{ph,a}$ =Anoden-Fotospannung, $V_{ph,c}$ =Kathoden-Fotospannung.

3.2. Photoelektrochemische Wasserspaltung (PEC)

Die Photonen des Sonnenlichts können genutzt werden, um Wasser direkt in H_2 und O_2 zu spalten, und zwar in einem Prozess, der als photoelektrochemische (PEC) Wasserspaltung bezeichnet wird. Bei diesem Verfahren werden Halbleiter-Photoelektroden verwendet, die in wässrige Elektrolyte eingetaucht sind (Abbildung 8). Der typische Betriebstemperaturbereich von PEC-Geräten liegt bei 20–80 °C.^[170]

Im Vergleich zu indirekt gekoppelten photovoltaischen (PV) Zellen mit Elektrolyseuren bietet die PEC-Wasserspaltung mehrere Vorteile. Erstens wird durch die Integration des Lichtabsorbers mit dem Elektrokatalysator das Wärmemanagement erheblich verbessert. Bei einem hypothetischen solaren Brennstoffgenerator mit einer Energieumwandlungseffizienz von 20 % und optischen Reflexionsverlusten von 10 % werden 70 % der einfallenden Sonnenstrahlung in Wärme umgewandelt. Bei photovoltaischen Geräten kann dies zu Betriebstemperaturen von 60–80 °C und thermisch bedingten Wirkungsgradverlusten von 10 % oder mehr innerhalb des Halbleiters führen.^[171]

In PEC-Geräten werden solche schädlichen Temperaturen nicht erreicht, da das umgebende Wasser als natürliches Kühlmittel wirkt. Darüber hinaus führt jede Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der thermodynamisch erforderlichen Spannung für die Wasserspaltung (um 8.5 mV pro 10 °C für flüssiges Wasser) und zu einer Verbesserung der elektrochemischen Reaktionskinetik. Zweitens haben PEC-Geräte viel niedrigere Betriebsstromdichten (10–20 mA cm⁻²) als kommerzielle Wasserelektrolyseure (0.5–2 A cm⁻²). Dies senkt die Anforderungen an die Elektrokatalysatoren erheblich und kann die Verwendung von Materialien ermöglichen, die reichlich vorhanden sind.^[172–175] Zur Veranschaulichung wurden Stromdichten von 10 mA cm⁻² bei Überspannungen von ≈50 bzw. ≈400 mV für die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung mit Materialien wie NiMo, NiSe₂, NiFeO_x und CoO_x erreicht.^[176–178] Dies entspricht einer elektrochemischen Wasserspaltungseffizienz von ≈75 %, wenn man den LHV von Wasserstoff berücksichtigt, die mit der von Iridium/Platin-katalysierten PEM-Elektrolyseuren bei viel höheren Stromdichten von ≈1 A cm⁻² vergleichbar ist (siehe Abschnitt 3.1.2).

Mehrere Materialklassen wurden als lichtabsorbierende Halbleiter in PEC-Wasserspaltanlagen untersucht. Geräte, die auf hochwertigen III–V-Halbleitern der PV-Klasse basieren, haben die höchsten Wirkungsgrade gezeigt^[179–181] (19 % STH-Effizienz in^[179]). Es wurde auch über Vorrichtungen berichtet, die auf relativ kostengünstigen und stabilen Oxid-Halbleitern basieren, oft in Kombination mit Si, die jedoch einen geringeren Wirkungsgrad (8 %) aufweisen.^[182–184]

Die Bemühungen konzentrieren sich zunehmend auf die Skalierung von PEC-Geräten auf Größen oberhalb des Labormaßstabs (<1 cm²). So wurde beispielsweise über ein BiVO₄/Si-basiertes Gerät mit einer photoaktiven Fläche von 50 cm² und eine WO₃/DSSC-basierte Vorrichtung (≈130 cm²) berichtet, beide mit einem Wirkungsgrad von ≈2 %.^[185,186] Ähnliche Wirkungsgrade wurden mit einem großen modularen Gerät auf BiVO₄-Basis mit einer photoaktiven Fläche von 6.400 cm² erreicht.^[187] Bei all diesen Demonstratoren wurde die Effizienz durch Verluste im Zusammenhang mit dem Stofftransport begrenzt, die sich bei einer Vergrößerung der Fläche nur schwer vermeiden lassen. Ein weiterer Skalierungsansatz ist die Erhöhung der Bestrahlungsintensität durch Konzentration des Sonnenlichts. Je höher die Leistung ist, mit der das PEC-Gerät arbeitet, desto höher sind jedoch die Anforderungen an seine Konstruktion. Die höchste nachgewiesene Ausgangs-

leistung eines PEC-Wasserspaltgerätes beträgt ≈27 W bei einer 474-fachen Sonnenlichtkonzentration mit einem Wirkungsgrad von ≈15 % und einer H₂-Produktionsrate von ≈1 gh⁻¹.^[188]

Wie bereits erwähnt, erfordern die meisten praktischen Anwendungen und Prozesse, bei denen H₂ verwendet wird, komprimiertes H₂. Soweit uns bekannt ist, gibt es bislang keine experimentellen oder numerischen Berichte über PEC-Geräte bei erhöhtem Druck. Dies ist wahrscheinlich auf die relativ geringe technologische Reife (TRL 5) von PEC-Wasserspaltungssystemen zurückzuführen.^[188–191]

Über die Reinheit des von PEC-Demonstratoren erzeugten H₂ wird nicht berichtet. Der Faraday-Wirkungsgrad für die H₂-Produktion ist der am häufigsten angegebene Leistungsparameter (in der Regel nahe 100 %), aber die Menge der Verunreinigungen im H₂-Produktstrom wird oft nicht analysiert. Es gibt jedoch einige Hinweise darauf, dass eine vollständig monolithisch integrierte PEC-Wasserspaltanlage auf der Grundlage von Tandem-III–V-Absorbern, Co-Katalysatoren und Anionenaustauschmembranen Wasserstoff mit einer Reinheit von ≥98 % (≤2 % Sauerstoffcrossover) erzeugen kann.^[192] Für eine 100 m² große photokatalytische Solar-Wasserstoffproduktionsanlage wurde eine Wasserstoffreinheit von über 94 % und eine H₂-Produktionsrate von 200 gh⁻¹ berichtet.^[193]

Es gibt zwei allgemeine Konstruktionsdesigns, die für den Betrieb bei erhöhtem Druck und hohem Reinheitsgrad relevant sind: i) Membran vs. membranlos und ii) flüssiger vs. dampfförmiger Elektrolyt.^[194] Ähnlich wie bei Elektrolyseuren werden in PEC-Wasserspaltanlagen häufig Ionenaustauschermembranen eingesetzt, um eine Vermischung der Produkte zu vermeiden und eine hohe H₂-Reinheit zu erreichen. Bipolare Membranen (BPM) wurden ebenfalls in mehreren Geräten eingesetzt,^[195–197] um die Verwendung von Anolyten und Katholyten mit unterschiedlichem pH-Wert zu ermöglichen.^[198–200] Es wurden auch membranlose Geräte vorgeschlagen und realisiert, die entweder einen optisch transparenten porösen Separator verwenden^[201,202] oder eine Elektrolytgeschwindigkeitskontrolle.^[203–206]

Was die Art der in PEC-Wasserspaltanlagen verwendeten Elektrolyte betrifft, so sind meist flüssige Elektrolyte anzutreffen. Es gibt aber auch mehrere Berichte über mit Wasserdampf gespeiste Anlagen. Es wurde argumentiert, dass dampfgespeiste PEC-Geräte mehrere potenzielle Vorteile bieten. Erstens trägt das Fehlen einer flüssigen Phase zur Unterdrückung der Fotokorrosion bei, da die Korrosionsprodukte in der Nähe der Oberfläche verbleiben und sich daher eher wieder ablagern würden. Zweitens werden keine Blasen erzeugt, so dass alle blasenbedingten Verluste (z. B. Streuung des Lichts, Blockierung der aktiven Stellen) vermieden werden können. Schließlich kann das Gerät an bestimmten geografischen Standorten mit ausreichender relativer Luftfeuchtigkeit einfach mit (feuchter) Umgebungsluft gespeist werden. Es hat sich gezeigt, dass PEM-Elektrolyseure mit einem höheren Wirkungsgrad arbeiten können, wenn sie mit Wasserdampf gespeist werden, insbesondere im Bereich relativ niedriger Stromdichten, d. h. einigen zehn mA cm⁻², was für (nicht solarkonzentrierende) PEC-Geräte relevant ist.^[207] Iwu et al. gehörten zu den

ersten, die über eine solche Konfiguration mit einer TiO₂-basierten Photoelektrode berichteten, obwohl sie relativ niedrige Photoströme erzielten.^[208,209] Xu et al. untersuchten auch die Leistung einer PEC-Zelle unter asymmetrischen Bedingungen, wobei die Anodenkammer mit Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit (RL) von 80 % und die Kathode mit trockenem Argon versorgt wurde. Leider konnte kein H₂ nachgewiesen werden, was hauptsächlich auf die niedrigen Stromdichten und die Tatsache zurückzuführen war, dass es sich bei dem vorgeschlagenen System um einen kontinuierlichen Durchflussreaktor und nicht um einen Batch-Reaktor handelte.^[210,211] Ein STH-Wirkungsgrad von 7.5 % wurde mit einer auf einer III-V-Photokathode basierenden Vorrichtung nachgewiesen.^[212,213] Diese Berichte deuten darauf hin, dass ein dampfgespeistes kompaktes, monolithisches Zellkonzept eine interessante Möglichkeit für PEC-Wasserspaltanlagen darstellt, die unter erhöhtem Druck arbeiten. Da PEC-Geräte in erster Linie von der effizienten Nutzung der Sonnenphotonen abhängen, müssen die optischen Verluste durch Blasenbildung berücksichtigt werden.^[214,215] Gasblasen beugen und streuen das Licht und beeinträchtigen daher die Anzahl der Photonen, die den/die Absorber durch den Elektrolyten erreichen. Eine Erhöhung des Drucks würde die Blasendichte (d.h. die Anzahl der Blasen pro Flächeneinheit) aufgrund einer höheren Nukleationsrate verringern.^[214,215] Um die optischen Verluste in erster Ordnung abzuschätzen, verwenden wir die empirischen druckabhängigen Verhältnisse zwischen Blasendurchmesser und Dichte von H₂ und O₂, die von Sillen bei einer Stromdichte von 200 mA cm⁻² angegeben wurden^[215] und in Abbildung 9a und b dargestellt sind. Die Darstellung der optischen Verluste als Funktion des Drucks in Abbildung 9c zeigt deutlich die Vorteile des Betriebs bei höherem Druck. Diese Auswirkung ist bei O₂-Blasen aufgrund der größeren Druckabhängigkeit des Blasendurchmessers größer (Abbildung 9a). Durch Erhöhung des Drucks von 1 auf 10 bar können die optischen Verluste von 17 % auf etwa 7–8 %

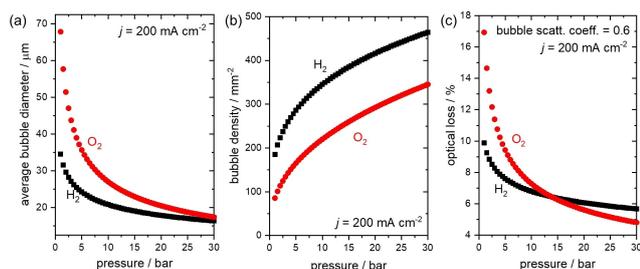


Abbildung 9. (a) Durchschnittlicher Blasendurchmesser und (b) Blasendichte von H₂ und O₂ als Funktion des Drucks bei 200 mA cm⁻², ermittelt anhand der empirischen Verhältnisse von Sillen;^[215] (c) Optische Verluste aufgrund von (Einzelereignis-) Lichtstreuung an H₂ und O₂-Blasen als Funktion des Drucks, berechnet mit der Gleichung in^[219,220] und den Datensätzen in (a) und (b). Man beachte, dass ein optischer Verlust von 10 % bedeutet, dass der Gesamtwirkungsgrad der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie des PEC-Geräts um 10 % verringert würde. Der Blasenstreuungskoeffizient wird mit 0.6 angenommen und ist unabhängig vom Druck. Diese Darstellung dient nur zur Veranschaulichung, da das vollständige Verhältnis zwischen optischem Verlust und Druck wahrscheinlich komplexer ist.

reduziert werden. Darüber hinaus erhöht die Abnahme des gesamten Blasenvolumens (oder des Hohlraumanteils im Elektrolyten) mit zunehmendem Druck die Leitfähigkeit des Elektrolyten und verringert die ohmschen Verluste.^[216–218]

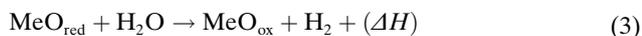
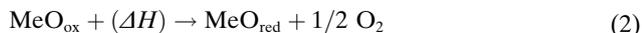
Auch die Gasabscheidung und -reinheit werden durch den Druckanstieg beeinflusst. In membranlosen Geräten werden diese Aspekte durch die Eigenschaften und die Dynamik der Blasen beeinflusst, insbesondere wenn man bedenkt, dass das PEC-Gerät zur Sonne hin geneigt ist. Während der Einbau einer Membran einen direkten Crossover verhindern würde, kann ein gewisser Crossover aufgrund der Diffusion von gelöstem H₂ und O₂ durch die Membran^[221,222] (ausgeprägter bei höherem Druck) dennoch auftreten. Durch die Verwendung einer Membran können Anolyt und Katholyt bei unterschiedlichen Drücken betrieben werden, was von Vorteil sein kann, da nur H₂ und nicht O₂ unter Druck gesetzt werden muss. Der Betrieb bei höherem Druck erfordert die Auswahl geeigneter Materialien/Komponenten für die Gerätekonstruktion. Zusätzlich zu den mechanischen Anforderungen müssen einige Komponenten auch eine hohe optische Transparenz aufweisen (z. B. optische Fenster).

Diese Aspekte zeigen, dass Hochdruck-PEC-Zellen zwar ein potenziell attraktive Option sind, das Konzept aber noch nicht im Detail erforscht wurde. Ebenso muss die Leistung von Photoelektroden und/oder Katalysatoren bei erhöhtem Druck noch bestimmt werden, einschließlich ihrer Aktivität, Stabilität und Lebensdauer. Darüber hinaus kann sich die optimale Gerätearchitektur für den Betrieb bei erhöhtem Druck stark von den üblichen Architekturen für Atmosphärendruck unterscheiden. Idealerweise sollten die inneren Volumina so klein wie möglich sein. Gleichzeitig muss das Sonnenlicht über große Flächen gesammelt werden, um die H₂-Produktionsrate zu erhöhen.^[223] Alternativ können Parabolspiegel verwendet werden, um das Sonnenlicht über eine größere Fläche in einem kompakteren PEC-Gerät zu sammeln.^[188,224] Ein entkoppeltes System, in dem die Erzeugung von O₂ und H₂ getrennt erfolgt, ist ebenfalls eine Option.^[225,226] Diese Konfigurationen arbeiten jedoch in der Regel mit höheren Stromdichten, bei denen der Produktcrossover zu einem Problem werden kann.^[227,228] Hilfskomponenten (z. B. Druckregler, Pumpen), die bei erhöhtem Druck arbeiten können, müssen ebenfalls in die Konstruktion einbezogen werden, was in der Regel die Komplexität und die Kosten des Gesamtsystems erhöht. Ein optimaler Betriebsdruckbereich sollte quantitativ ermittelt und als wichtiger Designparameter für PEC-Wasserspaltanlagen mit erhöhtem Druck verwendet werden.

3.3. Thermochemische Wasserspaltung (TCWS)

Die H₂-Produktion durch thermochemische Wasserspaltung (TCWS) wird in der Literatur bereits seit mehreren Jahrzehnten diskutiert (TRL 5).^[229] Thermochemische Wasserspaltungszyklen nutzen zwei oder mehr Reaktionen, um Wasser in H₂ und O₂ zu spalten. Im Vergleich zur direkten Thermolyse von Wasser (T ≥ 2200 °C),^[229] wird die maximale

Prozesstemperatur durch die Verwendung von zweistufigen Redoxzyklen erheblich gesenkt. Im ersten Schritt wird ein Metalloxid bei hohen Temperaturen thermisch reduziert, während im zweiten Schritt das reduzierte Oxid mit Wasser in Kontakt kommt und Wasserstoff freigesetzt wird (Gl. 2, 3). Es wurden auch Zyklen mit drei und mehr Schritten vorgeschlagen.^[230]



Bei solarbetriebenen thermochemischen Kreisläufen liefert konzentrierte Sonnenenergie die für die Reduktionsreaktion erforderliche Wärme (Abbildung 10). Die sogenannten Receiver-Reaktoren werden häufig als Kernkomponente eines solchen Systems eingesetzt. Daher konzentrierten sich die meisten Anstrengungen auf diesem Gebiet auf die Erforschung geeigneter Redoxmaterialien und der damit verbundenen Prozesse, aber auch auf die Entwicklung geeigneter Receiver-Reaktoren.

In den letzten Jahren hat sich CeO_2 ^[232,233] aufgrund seiner Zyklenstabilität, hohen Selektivität und schnellen Kinetik^[234] als Redoxmaterial für solare thermochemische Wasserspaltungszyklen durchgesetzt. Da CeO_2 $T > 1500^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} \approx 1$ mbar benötigt, um moderate Reduktionsgrade zu erreichen,^[235] geht die Suche nach alternativen Redoxmaterialien weiter. Zu den untersuchten Materialien gehören dotiertes Ceroxid,^[236–239] Perowskite,^[240–242] Eisenoxid,^[243–245] Ferrite,^[246,247] dotiertes Hercynit^[248–250] und sogar Materialien, die während des Prozesses einen Phasenwechsel durchlaufen, wie ZnO .^[251] Neben den Redoxzyklen auf Metall-oxidbasis ist die Familie der thermochemischen Zyklen auf Schwefelbasis eine der am besten untersuchtesten (z. B. Schwefelhydridzyklen und Schwefel-Jod-Zyklus). Bei solchen Zyklen wird die Schwefelsäure bei hoher Temperatur in einer korrosiven Atmosphäre zersetzt. Die Reaktionen laufen in drei Schritten zwischen 300°C und 1000°C ab.

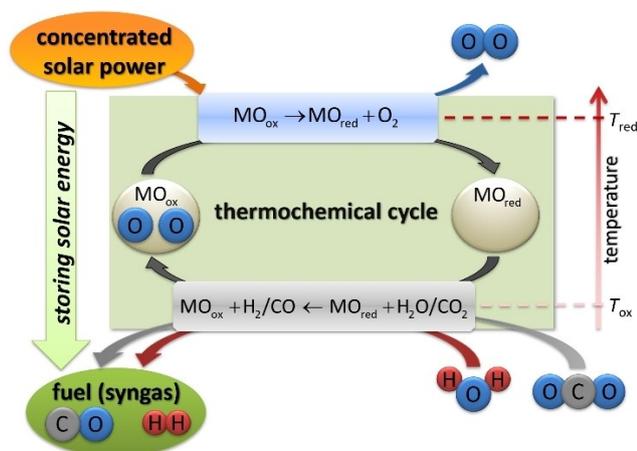


Abbildung 10. Solarbetriebener thermochemischer Kreislauf (Abbildung nach Agrafiotis et al.,^[231] Nachdruck mit Genehmigung von Elsevier).

Um die Vielfalt der verschiedenen Kreisläufe und Verfahrenskonzepte zu verdeutlichen, wird im Folgenden eine Auswahl der derzeit untersuchten Ansätze kurz vorgestellt.

Im Rahmen des SUN-to-LIQUID-Projekts^[252] wurde eine integrierte Anlage gebaut und ein Receiver-Reaktor (50-kW) im Feld getestet.^[253,254] Es wurden Ko-Splitting-Zyklen (Wasser und Kohlendioxid (CO_2)) für mehr als 100 Tage und die Fischer-Tropsch-Synthese von Kerosin aus Syngas demonstriert (Abbildung 11).

Das Verhältnis von H_2 zu Kohlenmonoxid (CO) im Produktstrom kann durch das Verhältnis der Edukte angepasst werden, was mit einem ähnlichen Receiver-Reaktortyp mit einem anderen Solarkonzentrator nachgewiesen wurde.^[256] Peak-Umwandlungsraten im Bereich von 20–40 % wurden für H_2O ^[232] und CO_2 ^[256] nachgewiesen, während Wirkungsgrade von etwa 5 % erreicht wurden.^[255]

Die Qualität des Produktstroms hängt hauptsächlich von der Reinheit des Oxidationsmittels und der verwendeten Trägergase wie Argon ab. Es wurde berichtet, dass beim Ko-Splitting geringe Mengen Methan (CH_4) entstehen.^[257] Es wurde auch von einer Sublimation des Redoxmaterials berichtet, das jedoch in der Regel durch Abscheidung aus dem Produktstrom entfernt wird.^[232]

In einem alternativen partikelbasierten Konzept wurde ein 5 kW-Vakuum-Receiver-Reaktor in ein System mit einem separaten Oxidationsreaktor für die kontinuierliche Reduktion von Redoxpartikeln integriert.^[258,259] Das System bietet die Vorteile einer kontinuierlichen Bestrahlung, eines einfachen Austauschs des Redoxmaterials und einer Temperaturregelung durch Variation des Partikelmassenstroms auf einem horizontalen Transportband.^[260,261]

Außerdem wurde die Realisierbarkeit solarbetriebener Membranreaktoren für die H_2 -Produktion oder die Ko-Produktion von Synthesegas nachgewiesen.^[262,263] Membranreaktoren können kontinuierlich betrieben werden, solange die treibende Kraft, in der Regel ein Gradient des chemischen Potenzials über die Membran, aufrechterhalten wer-

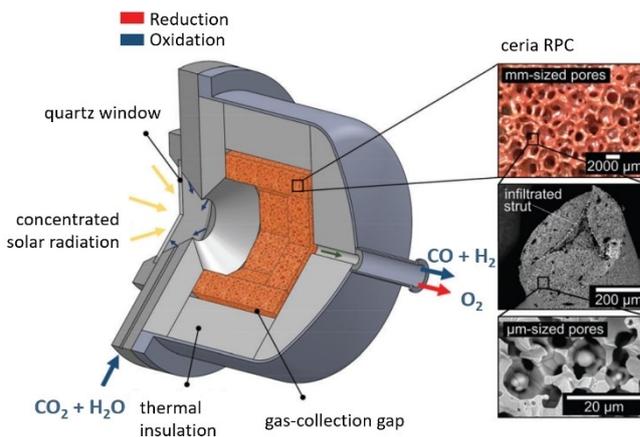


Abbildung 11. Von der ETH Zürich im Rahmen des Projekts SUN-to-LIQUID entwickelter Receiver-Reaktor (links) und retikuliert poröse Keramik (RPC) auf Basis von Dual-skaligen Ceroxid (rechts). Abbildung angepasst von Marxer et al.^[255] [255] Das Originalbild stammt aus einer CC BY-NC-Publikation, Nachdruck für nicht-kommerzielle Zwecke erlaubt).

den kann. Je größer der Gradient des chemischen Potentials zwischen den beiden Reaktorkammern ist, desto niedriger ist die Temperatur bzw. desto höher ist der Umwandlungswirkungsgrad. Im Vergleich zur zweistufigen thermochemischen Wasserspaltung sind bei der membranbasierten Wasserspaltung keinen Temperatur- und/oder Druckwechsel erforderlich. Die meisten Arbeiten zur membranbasierten H_2 -Produktion konzentrieren sich auf sauerstoffpermeable Membranen, wie Ceroxid^[262–264] oder Perovskite, z. B. das La–Sr–Fe–Co-Oxidssystem.^[262,264–266]

Eine attraktive Möglichkeit, den erzeugten H_2 mit Abwärme (z. B. aus thermochemischen Kreisläufen) unter Druck zu setzen, sind Metallhydridkompressoren (MHC), die nach dem Prinzip der H_2 -Absorption-Desorption in Abhängigkeit von Temperatur und Druck arbeiten. MHCs mit großen Verdichtungsverhältnissen haben mehrere Verdichtungsstufen mit unterschiedlichen Metallhydriden und entsprechenden Absorptions- und Desorptionsdrücken.^[267] Im europäischen Projekt ATLAS- H_2 wurde H_2 von 7 auf 220 bar verdichtet mit Hilfe eines MHC, der mit heißem (80°C) und kaltem (10°C) Wasser betrieben wird.^[268] Im Folgeprojekt ATLAS-MHC wurde der Ausgangsdruck von H_2 auf über 300 bar erhöht.^[269] MHCs können gegenüber mechanischer H_2 -Kompression wirtschaftlich vorteilhaft sein, insbesondere wenn Abwärme verfügbar ist.^[267,270]

3.4. Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen mit Flüssigmetallreakorttechnologie

Wasserstoff kann durch thermische Zersetzung – den so genannten Pyrolyseprozess – von Kohlenwasserstoffen (HC), z. B. Methan, hergestellt werden, wobei auch fester Kohlenstoff entsteht (Gl. 4, Kapitel 3.5). Die Verwendung von Flüssigmetall zur Spaltung von Methan, das aus nachhaltigen Methoden (z. B. Biogas) stammt, wurde – nach unserem Kenntnisstand – erstmals von Steinberg vorgeschlagen.^[271] Diese Methode hat erhebliche Vorteile bei der Wärmeübertragung, aber auch bei der Kohlenstoffabscheidung und -entfernung, insbesondere im Vergleich zur katalysierten Pyrolyse, bei der der als Nebenprodukt entstehende Kohlenstoff die festen Katalysatoren deaktiviert, die zur Steigerung der Reaktion auf industriell relevante Raten verwendet werden. Aufgrund der geringeren Dichte von Kohlenstoff im Vergleich zu flüssigen Metallen schwimmt der entstehende Kohlenstoff auf der Oberfläche des flüssigen Metalls und kann mit industriellen Techniken wie dem Skimming entfernt werden. Daher können die bei anderen Verfahren beobachteten Probleme im Zusammenhang mit Reaktorverstopfung oder Katalysatordeaktivierung aufgrund von Kohlenstoffablagerungen vermieden werden. Darüber hinaus ist die Gewinnung eines homogenen Kohlenstoffmaterials mit hohem Marktwert als Nebenprodukt der H_2 -Produktion eine sehr attraktive Option, die den Preis des mit der Flüssigmetallreakorttechnologie hergestellten H_2 erheblich beeinflussen könnte.

Für technisch relevante CH_4 -Umsatzraten sind in der Regel Betriebstemperaturen von etwa $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ erforderlich. Um den gesamten Prozess jedoch vollständig CO_2 -

frei zu gestalten, kann die erforderliche Reaktionswärme durch erneuerbare Energiequellen wie Solarthermie oder elektrische Energie aus Photovoltaik (oder Windkraft) bereitgestellt werden. Beispielsweise wurden Solarreaktoren, die konzentrierte Sonnenenergie nutzen, bereits für die Gasphasen-Methanpyrolyse getestet^[272] und könnten auch mit Flüssigmetallreaktoren gekoppelt werden. Sie können direkt (wie Reaktoren im Brennpunkt von Parabolspiegeln) oder indirekt (wie in großen Solartürmen mit einer Wärmeübertragungsflüssigkeit) beheizt werden. Die Pyrolyse von Methan auf der Basis von flüssigem Zinn (Sn) wurde unter Verwendung eines Solarofens mit einem Parabolspiegel getestet,^[273] während Zheng et al.^[274] ein System zur Kopplung eines Solarturms mit einem Flüssigmetallreaktor vorschlagen haben.

Ein Verfahren zur Herstellung von H_2 aus Methanpyrolyse auf der Grundlage der Flüssigmetalltechnologie wurde bei KALLA, KIT in Deutschland, demonstriert.^[275] Flüssiges Zinn wurde aufgrund mehrerer Kriterien als Arbeitsmedium ausgewählt: Es ist ungiftig und nicht explosiv, hat eine gute Wärmeleitfähigkeit, eine hohe Dichte im Vergleich zu Kohlenstoff, ist langfristig chemisch stabil und verhält sich inert gegenüber den Reaktionsgasen und Kohlenstoff^[276] und ist kostengünstig. Die größte Herausforderung bei der Verwendung von flüssigem Zinn ist die starke Korrosion von Metallen, insbesondere Stähle, bei hohen Temperaturen.^[277]

Mehrere Experimente zur Methanumsetzung in flüssigem Zinn wurden in einem Blasensäulenreaktor aus Edelstahl in Kombination mit Quarzglas für die mit dem flüssigen Metall in Berührung kommenden Reaktorteile durchgeführt. Der in Abbildung 12 dargestellte beispielhafte Versuchsaufbau besteht aus einem ca. 1.3 m hohen vertikalen Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 cm, das im Betriebszustand bis zu einer Höhe von ca. 1 m mit flüssigem Zinn gefüllt ist und in ein Edelstahlrohr eingesetzt wird.^[278] Das Methangas wird über eine Öffnung an der Unterseite des Reaktors eingeleitet.

In den bisherigen Testkampagnen wurde die Blasensäule im Bereich von 900°C bis 1175°C und mit leichtem Überdruck betrieben, um den Druckverlust im Reaktor auszugleichen. Der Druckverlust entlang der Säule beträgt etwa 0.7 bar, was hauptsächlich auf den hydrostatischen Druck zurückzuführen ist, der durch die Flüssigzinnsäule erzeugt wird. Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, wurde die maximale H_2 -Ausbeute von 78 % bei 1175°C und $50\text{ mL}_n\text{min}^{-1}$ reinem Methan erreicht.^[279] Nur geringe Mengen (insgesamt weniger als 1.5 %) an intermediären Kohlenwasserstoffen (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) wurden im Produktgas nachgewiesen.^[277] Je nach Verwendungszweck kann daher ein weiteres Reinigungsverfahren erforderlich sein.

Es ist festzustellen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die resultierende Methanumwandlung hat, während die Abhängigkeit vom Methan-Volumenstrom moderat ist. Dieses Verhalten ist das Ergebnis eines komplexen Zusammenhangs zwischen dem anschließenden Durchgang des Reaktionsgases durch das Flüssigmetall und in den Gasphasenteilen des Reaktors oberhalb der Flüssigzinnoberfläche.^[279]

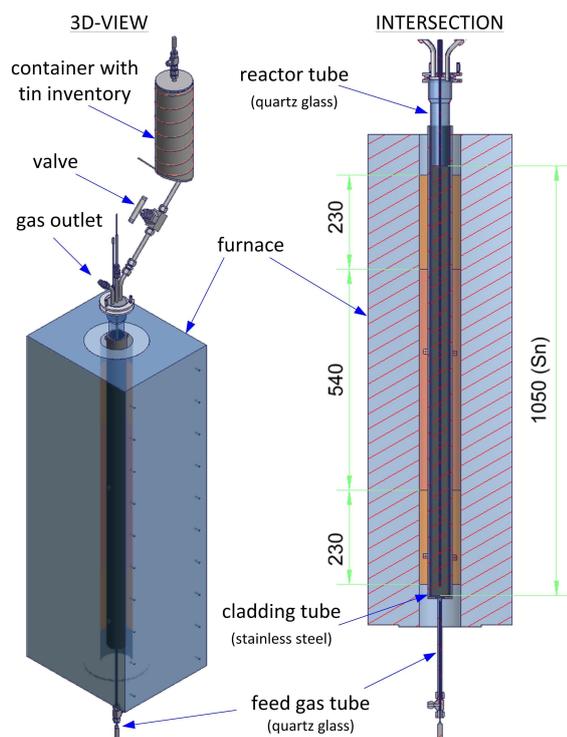


Abbildung 12. Versuchsaufbau des Flüssigmetallreaktors unter Verwendung einer Kombination aus Quarzglas und rostfreiem Stahl.^[277]

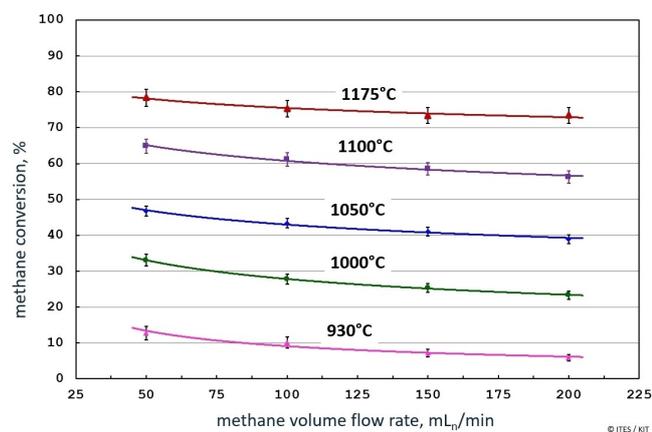


Abbildung 13. Methanumwandlung im Vergleich zum Methan-Volumenstrom bei verschiedenen Temperaturen^[279] (Nachdruck mit Genehmigung von Elsevier).

Der erzeugte feste Kohlenstoff lag hauptsächlich als feines Pulver auf der Oberfläche des flüssigen Zinns, während sich nur eine dünne Kohlenstoffschicht an der Reaktorwand absetzte. Das Zinninventar blieb also stabil und rein und enthielt keine nennenswerten Spuren von Kohlenstoff. Die vorläufige Analyse ergab, dass das erzeugte Pulver Kohlenstoff in Form von Flocken enthält.

Die Art des bei dieser Technologie verwendeten Metalls hat ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Gesamtleistung des Prozesses, der von mehreren Forschungsgruppen für verschiedene Flüssigmetalle (Sn, Ga oder Ni–Bi- und

Cu–Bi-Legierungen) untersucht wurde. Neben der bereits erwähnten Umwandlung von CH_4 in H_2 mit einer Ausbeute von fast 80 % (Abbildung 13) erreichten Msheik et al.^[273] eine Umwandlung von bis zu 93 % durch Erhöhung der Temperatur auf 1400 °C in einem röhrenförmigen Solarreaktor mit einer Höhe des Flüssigzinnbads von 120 mm. Unter Verwendung von reinem flüssigem Ga erreichten Perez et al.^[280] eine Umwandlung von 91 % bei 1119 °C. Darüber hinaus wurde Mg von Wang et al. untersucht,^[281] die eine Methanumwandlung von 30 % bei nur 700 °C berichteten. Ein Betrieb bei höheren Temperaturen ist jedoch aufgrund der Mg-Verdampfung nicht möglich. Was binäre Metalle betrifft, so testeten Upham et al.^[282] mehrere flüssige Metalllegierungen und stellten fest, dass die beste Leistung mit einer Ni–Bi-Legierung ($\text{Ni}_{0,27}\text{Bi}_{0,73}$) erzielt wurde. In diesem Fall wurde eine Methanumwandlung von 95 % in einem 1.1 m langen Blasensäulenreaktor bei 1065 °C erreicht. Palmer et al.^[283] fanden heraus, dass $\text{Cu}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}$ die katalytische Leistung der Ni–Bi-Legierung sogar übertreffen kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Experimente von Forschergruppen weltweit das technische Potenzial der H_2 -Produktion aus der direkten Pyrolyse von Methan in Blasensäulenreaktoren, die mit verschiedenen Flüssigmetallen wie Sn, Ga^[280] oder Ni–Bi^[282] und Cu–Bi-Legierungen^[283] gefüllt sind, nachgewiesen haben. Durch die Anwendung der Flüssigmetalltechnologie werden die Probleme vermieden, die mit der Verstopfung des Reaktors aufgrund von Kohlenstoffagglomerationen verbunden sind. Weitere Forschungsarbeiten sind im Gange, um geeignete Reaktormaterialien für die großtechnische Umsetzung und den langfristigen Betrieb zu finden.

3.5. Konversionstechnologie mit Plasmareaktoren

Die durch Plasmatechnologie angetriebene oder assistierte H_2 -Erzeugung ist ein Thema von großem Interesse, wenn auch noch mit einem relativ niedrigen Entwicklungsstand (TRL 2–4). Es beruht auf der Fähigkeit des Plasmas, stabile Moleküle wie CH_4 , CO_2 , N_2 oder H_2O durch effizientes Brechen ihrer chemischen Bindungen zu aktivieren und sie in Chemikalien mit hohem Mehrwert umzuwandeln. Die Grundlage eines Plasmaprozesses zur Gaskonversion ist die Zuführung von Energie zu einem Gasstrom zur Plasmaerzeugung. Kurz gesagt, das Plasma erfüllt zwei grundlegende Funktionen: Es kann als Wärmelieferant dienen (je nach Entladungsart können leicht mehrere Tausend °C erreicht werden) oder – wenn geeignete Nichtgleichgewichtsbedingungen erreicht werden – als Mittel zur Ermöglichung von Reaktionswegen, die mit rein thermischen Ansätzen nicht zugänglich sind. In den meisten Anwendungen erfüllt das Plasma in der Tat beide Funktionen, was das Verständnis seiner spezifischen Funktion in der Prozesschemie zu einem sehr komplexen und aktiv erforschten Thema macht.

Derzeit wird die Plasmatechnologie in verschiedenen Power-to-X (PtX)–Prozessketten erforscht, um eine Technologie bereitzustellen, die für dezentrale Anwendungen mit intermittierenden Energiequellen geeignet ist. Plasma-Prozesse werden für methanbasierte Umwandlungspfade in

Betracht gezogen, sowohl durch Pyrolyse^[284] als auch durch Reformierungsprozesse.^[285–287]

Plasmareaktoren werden in der Regel bei Atmosphärendruck betrieben und dienen der Erzeugung von reinem H₂ oder Synthesegas, je nach dem angestrebten Prozess. Da sie praktisch sofort einsatzbereit sind, eignen sie sich ideal für die Kombination mit grünen Energiequellen. Außerdem ist der Umwandlungsprozess nicht unbedingt auf einen Katalysator angewiesen, so dass während des Betriebs keine seltenen Erden verwendet werden. Dieser Aspekt erleichtert den Scale-up, vor allem durch modulare/stapelbare Ansätze.

Die eigentliche Einkopplung von Energie in das Gas zur Erzeugung des Plasmas kann durch verschiedene Konzepte in Plasmakonversionsreaktoren erfolgen, die bei Atmosphärendruck betrieben werden können. Die Verfügbarkeit verschiedener Entladungsarten (Abbildung 14) ermöglicht den Zugang zu einem großen Parameterraum, wobei verschiedene Konzepte in verschiedenen Szenarien Potenzial zeigen.^[285, 288]

Bisher konzentrierte sich der Einsatz von Plasmakonversionsreaktoren für die H₂-Produktion entweder auf die Methanpyrolyse (MP, Gl. 4) oder die trockene Reformierung von Methan (DRM, Gl. 5):

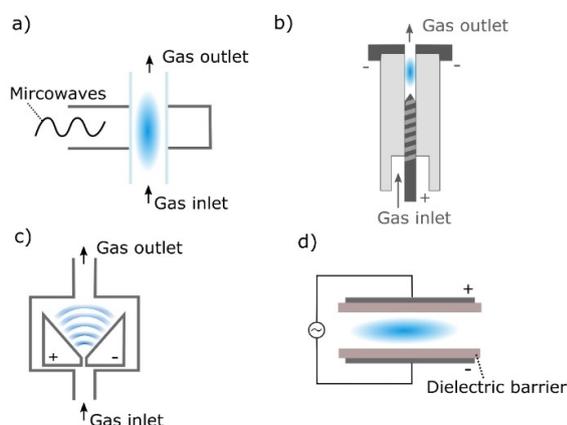
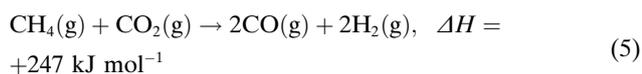
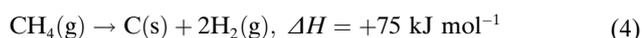


Abbildung 14. Schematische Darstellung verschiedener Plasmaentladungen: a) Mikrowellenplasma (MW): eine elektromagnetische Welle (typischerweise mit einer Frequenz von 2.45 GHz oder 915 MHz) wird zur Aufrechterhaltung des Plasmas in einem strömenden Gasgemisch innerhalb eines dielektrischen Rohrs verwendet. Andere hier vorgestellte Konzepte beruhen auf der Erzeugung des elektrischen Feldes durch Anlegen einer hohen Wechselspannung zwischen zwei Elektroden; b) atmosphärische Plasmagasentladung (APGD): das Prozessgas wird in einem kleinen Entladungsvolumen zwischen Elektroden zugeführt, die mit Gleichspannungen von mehreren zehn kV versorgt werden; c) gleitender Bogen (GA): Das Prozessgas passiert Hochstrombogenentladungen, die sich periodisch zwischen den abgeschrägten Elektroden entwickeln; d) dielektrische Barrierentladung (DBD): eine (oder in diesem Fall beide) Elektroden sind mit einem Dielektrikum bedeckt, das hohe Gleichströme zwischen den Elektroden unterdrückt.

Aus der Perspektive der solaren/grünen H₂-Produktion ist erneuerbares Methan als Ausgangsstoff in Betracht zu ziehen. Da sowohl CH₄ als auch CO₂ die Hauptemissionen aus der Abgas-/Biogasverarbeitung sind, ist der Einsatz von Plasmareaktoren sehr attraktiv. Hier wird Kohlendioxid als Oxidationsmittel für CH₄ verwendet, im Gegensatz zur herkömmlichen H₂-Produktion aus fossilem CH₄ durch Dampfreformierung, bei der Wasser als Oxidationsmittel verwendet wird.^[289] Der Übergang zu CO₂ als Oxidationsmittel, das verbraucht wird, anstatt ein potenzielles Produkt zu sein, erscheint aus offensichtlichen Gründen sehr reizvoll. Allerdings ist die DRM mit herkömmlichen thermischen Ansätzen nur schwer zu erreichen, da es sich um einen stark endothermen Prozess handelt, der hohe Temperaturen und damit einen Katalysator erfordert. Letzterer ist wiederum sehr anfällig für Deaktivierung durch Rußbildung, was den Langzeitbetrieb drastisch einschränkt.^[289] Die Vorteile der Plasmakonversionstechnologie für DRM und MP liegen nun in ihrer Fähigkeit, viele dieser begrenzenden Faktoren zu mildern. So könnte beispielsweise die Erreichung thermisch bislang unzugänglicher Parameterräume die Notwendigkeit einer heterogenen Katalyse verringern oder sogar überflüssig machen. Dies hängt stark von den individuellen Eigenschaften des atmosphärischen Plasmas ab (sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei Nicht-Gleichgewichtsbedingungen).^[290–293]

Durch den Plasmaprozess werden keine zusätzlichen Verunreinigungen eingebracht, abgesehen von denen, die entweder mit dem Ausgangsgasgemisch oder einem Nebenprodukt des Prozesses selbst verbunden sind (d.h. höhere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlendioxid), die notwendigerweise einen Abtrennungsschritt erfordern. Wie die in neueren Veröffentlichungen gesammelten Daten zeigen,^[285, 286, 288, 294] sind Plasmakonversionsreaktoren, die auf verschiedenen Entladungstypen basieren und bei Atmosphärendruck arbeiten, in der Tat in der Lage, hohe CH₄- und CO₂-Konversionsraten bei relativ niedrigen Energiekosten zu erzielen. Insbesondere Reaktoren wie Gleitbögen, Atmosphärendruck-Glimmentladungen und Mikrowellenplasmen haben im Labormaßstab vielversprechende Ergebnisse im Hinblick auf die vorgeschlagenen Energieeffizienzziele für die Synthesegasherstellung (CO + H₂) gezeigt.^[285] Eine Erhöhung des Betriebsdrucks auf über 1 atm wird derzeit untersucht.^[295]

Grundsätzlich haben Plasmareaktoren auch die Möglichkeit, das Verhältnis von H₂ und CO als gewünschte Produkte durch Anpassung der Gaszufuhr (d.h. CH₄:CO₂-Verhältnis) zu verändern. Das ideale molare H₂/CO-Verhältnis für die meisten Fischer-Tropsch-Verfahren beträgt beispielsweise etwa zwei.^[296] Doch auch wenn Plasmareaktoren für DRM nicht unbedingt auf Katalysatoren angewiesen sind, kann die Rußbildung ein Problem bleiben, das zu Entladungsinstabilitäten führt, insbesondere bei CH₄-reichen Atmosphären.^[289] Aufgrund der niedrigen TRL all dieser Ansätze müssen für eine großtechnische Anwendung noch mehrere entladungsspezifische Einschränkungen überwunden werden. Projekte, die auf die Plasmapyrolyse von fossilem CH₄ abzielen, haben jedoch gezeigt, dass die

Plasmakonversionstechnologie ein hohes TRL erreichen kann.^[297]

Tabelle 2 fasst die Massenausbeute und die Massenausbeute an produziertem H₂ (und CO) zusammen, die mit mikrowellenbetriebenen Reaktoren erzielt wurden. Ein direkter Vergleich von konventionellen (oder alternativen) Verfahren zur H₂-Produktion mit der plasmagestützten Umwandlung ist jedoch schwierig, da es für letztere zu wenige Daten gibt.

Die in der Tabelle aufgeführten Konfigurationen werden sowohl bei 2.45 GHz als auch bei 915 MHz betrieben, in einem Fall unterstützt durch den zusätzlichen Einsatz von Katalysatoren.^[294] In allen Fällen liegt das CH₄-zu-CO₂-Gaseinsatzverhältnis bei (oder nahe bei) eins. Die berichteten H₂-Massenausbeuten reichen von 24 bis 59.1 g-[H₂]kWh⁻¹, was in der Größenordnung von etwa 60 g-[H₂]kWh⁻¹ liegt, die für eine wirtschaftliche Anwendung erforderlich sind^[300] (entsprechend etwa 1.5 kWhm⁻³). In allen Fällen liegt das Synthesegasverhältnis nahe bei eins, was darauf hindeutet, dass bevorzugte Bedingungen erreicht werden können, die eine übermäßige Kohlenstoff- und Wasserproduktion vermeiden.^[289]

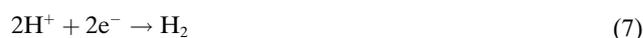
Die Plasmakonversionstechnologie zeigt vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf die Produktion von H₂ und Synthesegas auf der Grundlage der Methanreformierung im Labormaßstab bei Atmosphärendruck. Das Hauptziel für die Zukunft besteht darin, das TRL über das derzeitige Niveau hinaus anzuheben. Zu diesem Zweck muss die Zuverlässigkeit des Prozesses in relevanten Umgebungen nachgewiesen werden. Die größte Herausforderung wird darin bestehen, die gewünschte Produktselektivität und die allgemeine Robustheit zu gewährleisten, z.B. die Vermeidung von Entladungsdrosselung aufgrund von Rußbildung, wenn die Zusammensetzung des Speisegases schwankt.

3.6. Elektrochemische H₂-Separation und -Kompression (EHS/EHC)

Der entstehende Bedarf an H₂-Produktion und -Extraktion aus dezentralen Gasströmen mit geringem Volumen sowie der Transport von H₂ hat eine Nische für die elektrochemische Extraktion/Separation und Kompression (EHS/EHC) von sauberem, trockenem H₂ eröffnet.^[301] Die Verdichtung von H₂ stellt jedoch häufig besondere technische Herausforderungen dar, die bei anderen Prozessgasen wie CH₄ oder CO₂ nicht auftreten.^[302] Neben konventionellen Methoden

wie mechanischen H₂-Kompressoren^[303] oder Metallhydrid- und Adsorptionskompressoren^[304] können EHS/EHC zur Rückgewinnung von H₂ aus Gasgemischen eingesetzt werden, so dass die bestehende Gastransportinfrastruktur, z. B. für Erdgas, genutzt werden kann.^[305] Elektrochemische Pumpen wurden z. B. auch zur Rückgewinnung und Rückführung von nicht verbrauchtem H₂ in Brennstoffzellensystemen eingesetzt, um die H₂-Brennstoffausnutzung zu erhöhen^[306,307] oder zur Rückgewinnung von H₂ aus Reformatprodukten.^[308]

Solche Geräte bestehen in der Regel aus einem festen (keramischen oder polymeren) Elektrolyten (Membran) zwischen zwei Elektroden, an denen die Oxidation von H₂ und die Entwicklung zu einem H₂-Produkt mit einem bestimmten Grad an Kompression stattfindet (Gl. 6, 7):



Die Tatsache, dass Protonenladungen durch die angelegte bias-Spannung angetrieben werden, was zu einem Ladungstransport, d. h. zu einem Pumpen, durch die protonenleitende Membran führt (Abbildung 15), ist aus praktischer Sicht sehr wichtig, da dadurch kein Druckgradient über die Membran erforderlich ist, der normalerweise die treibende Kraft in passiven Membranen und Druckwechseladsorptionstechnologien (PSA) ist. Außerdem kann ein hoher Reinigungsgrad fast unabhängig vom Ausgangsdruck erreicht werden, während der spezifische Energieverbrauch von EHC-Systemen mit zunehmendem Ausgangsdruck abnimmt.^[306,310–313] EHC bietet außerdem einen sichereren Betrieb, eine geringere Lärmbelastung, niedrigere Betriebs- und Wartungskosten und eine geringere Verunreinigung des erzeugten H₂^[314] als andere Verdichtungstechniken.

Sowohl die Kompression als auch der Reinheitsgrad des entstehenden H₂-Gases hängen von mehreren Faktoren ab. Die Art der Protonentransportmembran – Polymer oder Keramik – bestimmt das Funktionsprinzip und den Temperaturbereich der Geräte (PEM: T ≤ 100 °C; PCC: T ≥ 400 °C). Membranmaterialien für EHCs sollten idealerweise eine hohe Protonenleitfähigkeit und eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen, um dem Druckunterschied zwischen den Elektroden und der H₂-Rückdiffusion standzuhalten. Die ausgereifere Niedertemperaturtechnologie kann effizient mit vorgereinigtem und vorverdichtetem Gas betrieben werden, während die Hochtemperaturtechnologie weitere

Tabelle 2: Beispiele für berichtete peak-Leistungsdaten für DRM in verschiedenen Mikrowellenplasmareaktoren bei Atmosphärendruck.

Discharge type & MW power	Inlet ratio CH ₄ :CO ₂	H ₂ mass yield [g[H ₂] kWh ⁻¹]	H ₂ mass yield rate [g h ⁻¹]	Product ratio H ₂ :CO	CO yield rate [kg h ⁻¹]
2.45 GHz 6 kW ^[298]	50:50	41	240	≈ 1	n.a.
2.45 GHz (+ catalyst) 3 kW ^[294]	50:50	59.1	177	≤ 1	1.58
915 MHz 4–7.5 kW ^[299]	40:60	24	156	≈ 1	n.a.

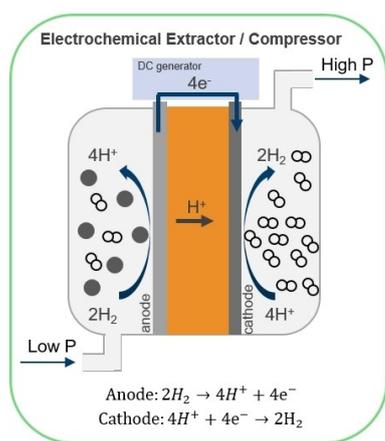


Abbildung 15. Schematische Darstellung eines H₂-Extraktors und Kompressors, der eine protonenleitende Membran (PEM oder eine Zelle auf Basis von Festoxidelektrolyten) verwendet. H₂ wird effizient aus Einsatzströmen mit geringem H₂-Gehalt extrahiert und auf einen Druck von 1300 bar gebracht (gemäß der neusten SoA auf dem Gebiet der PEM-EHC^[309]).

Vorteile bietet, die ihre Anwendungsbereiche erweitern, aber noch intensive Forschungsanstrengungen erfordern, um zur Reife zu gelangen. Darüber hinaus spielen die angelegte Spannung und der H₂-Gehalt im Speisestrom eine wichtige Rolle für die Reinigungsqualität und den H₂-Rückgewinnungsfaktor (HRF): Beide steigen mit der Zunahme des H₂-Gehalts im Speisegas und der angelegten Spannung.^[312,313,315]

Derzeit werden PEM^[305,308,310,316–321] für Niedertemperatur-EHC bevorzugt, da sie eine hohe Selektivität und eine H₂-Reinheit von >99,9 % ermöglichen.^[305,322] Sie sind jedoch anfällig für Vergiftungen durch CO, NG-Geruchsstoffe, CO₂, S-Spezies usw. Daher besteht die Notwendigkeit, eine Stufe für die Extraktion, Reinigung und Vorverdichtung von H₂ hinzuzufügen, die für die PEM-EHC-Endverdichtungsstufe geeignet ist. Es gibt Bestrebungen, die Reinigungs- und Verdichtungsschritte in ein einziges Gerät zu integrieren.^[311] Obwohl es eine wachsende Zahl von Berichten über groß angelegte vorkommerzielle EHS/EHC-Demonstratoren gibt, sind Details über solche Systeme rar. Es wurde gezeigt,^[323] dass durch die Integration eines PEM-basierten EHS (25 cm²), das bei 35–45 °C arbeitet, in ein H₂-Speicher- und Rückgewinnungssystem die H₂-Produktionskapazität erhöht werden kann. Das EHS hat nicht nur den freigesetzten H₂-Strom gereinigt, sondern auch eine höhere Leistung bei der Dehydrierung des flüssigen organischen Wasserstoffträgers Perhydrodibenzyltoluol (LOHC + /H18-DBT) durch Schaffung eines günstigen Druckgradienten bewirkt. Es wurde ein Kompressionsfaktor von 12 nachgewiesen, was zu einem Gewinn von 6 bar relativ zu 0,5 bar absolutem Ausgangsdruck führte. Es wurde über einen 120-Zellen-Stapel berichtet^[324] [324], der bei einem Ausgangsdruck von 8,4 bar eine Durchflussrate von etwa 0,5 lmin⁻¹ erreichte. Das Unternehmen Giner ELX (jetzt Plug Power) berichtete über einen Stack, der einen Ausgangsdruck von 350 bar erreichte. Derzeit kann die PEM-basierte Verdichtung von gereinigtem H₂ in einer einzigen Verdichtungsstufe 1300 bar

erreichen, ausgehend von 2–10 bar vorverdichtetem H₂ (z. B. in der von der Firma HYET Hydrogen^[309] entwickelten Technologie). Degradationstests sind in der Literatur rar, jedoch wurde im Rahmen des europäischen Projekts MEMPHYS ein dreimonatiger Dauertest an einem 5-Zellen-EHP-Stapel durchgeführt, meist bei 200 bar Kathodendruck,^[269] wobei eine Rückgewinnungsrate von 85,3 % erreicht wurde.

PCC kann EHS bis zu den höchsten H₂-Reinheitsgraden (100% theoretische Selektivität) und prinzipiell auch EHC realisieren, was erhebliche technische Auswirkungen über die Bereiche Brennstoffzellen und Elektrolyse/Ko-Elektrolyse hinaus hat.^[154,325,326] Die Entwicklung von Systemen zur H₂-Extraktion, Reinigung aus Gemischen und Kompression in einem Schritt sowie von hocheffizienten elektrochemischen Reaktoren wird die Möglichkeit eröffnen, die PCC-Technologie mit einer Vielzahl von Sektoren und Anwendungen zu koppeln, darunter Mobilität und chemische/petrochemische Prozesse. Bei letzteren können durch thermische Integration und chemische Gleichgewichtsverschiebung möglicherweise verbesserte Prozess- und Systemeffizienzen erzielt werden. Wichtige Faktoren auf dem Weg zur Kommerzialisierung solcher Geräte sind u. a. die erhöhte Leistung und Lebensdauer fortschrittlicher Protonenleiter, ein mit TEA/LCA unterstützter Konzeptnachweis (PoC) sowie die Systemintegrationstests in Endanwenderfällen.

3.7. Simulationsmethoden

Numerische Simulationen auf verschiedenen Skalen (unter Berücksichtigung von Dimensionen, Ladungsträgern, dichten/porösen Transportmedien in Hochdruckumgebungen, der Auswirkung von Verunreinigungen, des Aggregatzustands/dynamischen Modus usw.) sind ein wichtiger Bestandteil der Forschung im Bereich der H₂-Produktion und liefern Erkenntnisse für die Entwicklung und Optimierung von Materialien, Komponenten, Reaktoren und Systemen.

Die Festelektrolytmembranen haben die komplexe Aufgabe, Protonen zu transportieren und den Übergang von Wasser und O₂ zwischen den Elektroden zu blockieren. Ihre Leistung wird halb-empirisch modelliert, indem der Protonentransport mit der Wasseraufnahme und dem diffusiven Wassertransport gekoppelt wird,^[327] abhängig von den Betriebsbedingungen.^[328,329] Molekulardynamiksimulationen (MD) eröffnen die Möglichkeit, die Struktur des Feststoffs sowohl in der Membran als auch in der Katalysatorschicht zu untersuchen, um Permeabilität und Löslichkeit zu erforschen,^[330] während die Auswirkungen von Verunreinigungen in den Reaktanten und Produkten bisher nur selten untersucht wurden. Poröse Schichten transportieren die Reaktanten zum Katalysator und das Produkt (meist in gasförmiger Phase) weg. Der ein- und mehrphasige Transport in solchen Schichten muss bei der Optimierung der Geometrie der porösen Schicht berücksichtigt werden.^[331–334] Die Entfernung von Gas aus den porösen Elektroden ist eine große Herausforderung bei der Wasserelektrolyse.^[331,335,336] Bipolarplatten in Elektrolyseuren und PEC-Geräten müssen ebenfalls für Mehrphasenströmungen optimiert werden.^[337]

Auf der numerischen Fluidodynamik (CFD) basierende Methoden, die sich mit Mehrphasenströmungen befassen, verwenden Methoden, die mit definierten Grenzflächen – sharp interface methods – wie Volume of Fluid oder die Local Front Reconstruction-Methode^[338] bzw. mit diffusen Grenzflächen arbeiten wie z. B. die Lattice Boltzmann Methode.^[334,339–342] In Geräten für die thermochemische Wasserspaltung beispielsweise sind poröse Materialien zur Vergrößerung der reaktiven Oberfläche unerlässlich. Dies erschwert den Stoff- und Wärmetransport, insbesondere wenn zusätzliche Phasen, die Nicht-Wasserstoffgase beschreiben und die Produktreinheit begrenzen, berücksichtigt werden müssen. Die reaktive Strömung und der Strahlungswärmetransport wurden in tomographisch rekonstruierten Strukturen modelliert.^[332] In einer Katalysatorschicht, z. B. in einem photoelektrochemischen Reaktor, in dem der Reaktant in flüssiger Form und das Produkt in gasförmiger Form vorliegt, kann die Mehrphasigkeit des Elektrolyten eine Herausforderung für die Modellierung darstellen. Das Zusammenspiel von Protonenleitfähigkeit des Festkörpers, elektrischer Leitfähigkeit des Trägers, Gasdiffusion in den Poren und Katalysatorausnutzung ist Gegenstand der CFD-Modellierung.^[343]

In der Literatur finden sich Multiphysikmodelle für Einzelelektrolyseure,^[25,344,345] PEC-Reaktoren,^[346–348] thermochemische Wasserspaltungsreaktoren^[349] und Pyrolysereaktoren,^[350–352] die sich in der Regel auf ein bestimmtes Reaktordesign konzentrieren und auf die Optimierung der Gerätegeometrie abzielen. 1D–3D-Simulationen berücksichtigen u. a. Diffusion, Konvektion, Reaktionsraten im Kontinuum. Diese Simulationen unterstützen das Makrostrukturdesign des Reaktors, einschließlich optimaler Abmessungen, Interaktion der Komponenten, Transport bei variablem Druck bzw. Leistungsgrenzen. Die Gerätemodellierung liefert auch Erkenntnisse über die Tragfähigkeit der Skalierung in Bezug auf die Transporteffizienz oder die erreichbaren Drücke sowie über die Vorhersage der Lebensdauer und die wirtschaftliche Optimierung der Technologie.^[349] Bei einigen Komponenten der Geräte handelt es sich um komplexe Strukturen mit anspruchsvollem Multiphysik-Verhalten, die unabhängig voneinander modelliert werden müssen, um ein besseres Verständnis der einzelnen Prozesse sowie ihrer Auswirkungen auf die Leistung des gesamten Reaktors zu gewinnen.

Auf der Systemebene kann die Interaktion eines Reaktors mit der Infrastruktur simuliert werden, indem das Gerät durch einen Ersatzschaltkreis ersetzt wird, der das Verhalten der Gerätekomponenten annähernd abbildet, oder indem ein vereinfachtes Multiphysikmodell erstellt wird, das Wärme- und Stofftransport bei variablem Druck, chemische Kinetik, Strahlungstransport, Halbleiterphysik usw. umfasst. Die Modellierung auf Systemebene ist meist datengesteuert und beschreibt einen bestimmten Reaktor und seine Interaktion mit der Infrastruktur (Energiequellen, Interaktionen der Geräte innerhalb eines Stapels, Reinheit des Speisestroms usw.). Sie hilft bei der Bewertung des Lebenszyklus, der Einschätzung etwaiger Leistungsgrenzen und der Festlegung optimaler Betriebsregime von Reaktoren und Elektrolyseuren.^[306,344,346,353–355] Es wird auch versucht, Techniken

des maschinellen Lernens zur Steuerung der Leistung von Hochtemperatur-PEM-Elektrolyseuren einzusetzen.^[356] Ein besseres Verständnis der Geräte kann durch detailliertere, kleinere Modelle erreicht werden, die dann möglicherweise zum Bau komplexerer Geräte mit nur minimalen oder keinen Anpassungsparametern verwendet werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass große Anstrengungen in die Entwicklung und Anwendung zahlreicher Simulationsmethoden investiert wurden, um alle Skalen abzudecken, die für die Optimierung von Anlagen zur Erzeugung von hochwertigem Wasserstoff bei hohen Drücken relevant sind. Gründliche Studien, die das gesamte Spektrum und insbesondere die Auswirkungen der Material- und Geräteeigenschaften auf die Reinheit des erzeugten Wasserstoffs abdecken, fehlen nach unserem Kenntnisstand jedoch noch. Ein einfacher Ansatz wäre es, Verunreinigungen systematisch in MD- und CFD-Simulationen hinzuzufügen, um zu verstehen, wie ihr Auftreten vermieden oder ihre Auswirkungen minimiert werden können. Die Optimierung der Geometrien von Membranen, Elektroden und Transportvorrichtungen war das Hauptaugenmerk vieler der oben genannten Studien. Der nächste Schritt besteht darin, die Kombination aus Material-, Prozess- und Systemsimulation anzuwenden, um zu zeigen, wie der Gesamtprozess optimiert und hochreines H₂ unter hohem Druck erzeugt werden kann.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Produktion von H₂ aus erneuerbaren Energiequellen ist einer der wirkungsvollsten Wege, den Aufbau einer künftigen kohlenstoffneutralen und nachhaltigen Wirtschaft zu unterstützen. Unter anderem formt die Solarenergie in Kombination mit ausgereiften oder innovativeren Technologien den Kern einer Technologieplattform für die Produktion von hochreinem und komprimiertem grünem H₂.

Weltweit steigt die Nachfrage nach qualitativ hochwertigem H₂ rapide an, wobei Reinheit und Druckniveau von den Produktionswegen abhängen. Um das Potenzial von H₂ als Energievektor mit verschiedenen Einsatzmöglichkeiten zu erschließen, muss seine Qualität in Bezug auf Reinheit und Verdichtungsgrad den vorgesehenen Anwendungsanforderungen entsprechen. Tabelle 3 gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der H₂-Qualität und zeigt die Reinheits- und Druckbereiche, die mit den in dieser Übersichtsarbeit betrachteten Technologien erreicht werden.

Die Niedertemperatur-Wasserelektrolyse (AWE, PEM-WE) hat bereits einen hohen technischen Reifegrad. Die direkte Kopplung mit der Erzeugung erneuerbarer Energien ist für die Steigerung der Effizienz und die Senkung der Produktionskosten von entscheidender Bedeutung. Problematisch bleibt der Dauerbetrieb bei niedrigen Leistungsdichten, da er die Hauptursache für Gasverunreinigungen ist. Da die Gasverunreinigung der wichtigste Faktor für die Systemverfügbarkeit ist, sollte die Photovoltaik am maximalen Leistungspunkt (MPP) betrieben werden. Für optimale Betriebsstrategien mit hoher Energieeffizienz bei wechselnder Energieverfügbarkeit ist es unerlässlich, das dynamische

Tabelle 3: H₂ Reinheit und Druckbereiche, die mit verschiedenen solarbetriebenen Technologien erreicht werden. Markiert mit (*): Reinheit nach Reinigung.

Technology	H ₂ Purity [%]	Pressure [bar]
AWE	99.8	1–30
AEMWE	> 99.9	1–35 (> 500, low TRL)
PEMWE	> 99.9	30–40 (> 500, low TRL)
SOEC	≥ 99.95*	1–10 (< 30, low TRL)
PCEC	≥ 99.97	1–10 (< 30, prototype targeted)
PEC	≥ 98; > 94 (100 m ² plant)	1
TCWS	Data not available	> 300 (MHC coupling)
Pyrolysis	≥ 98.5	≤ 1
Plasma	Data not available	1
EHS/EHC	> 99.9	1300

Betriebsverhalten genauer zu analysieren. Hochtemperaturtechnologien für die Wasserelektrolyse (SOEC, PCEC) vereinen einen hervorragenden Wirkungsgrad durch thermische Integration der Abwärme mit einer hohen H₂-Reinheit und dem Betrieb unter moderatem Druck. Ihr reversibler Betrieb macht sie zu einer hervorragenden Wahl für die Integration in H₂-basierte Energiespeichersysteme. Die Attraktivität der SOC-Technologie spiegelt sich in ihrer raschen Entwicklung in den letzten Jahren zu höheren TRLs wider.

Geräte für die photoelektrochemische Wasserspaltung bieten den Vorteil eines stark verbesserten Wärmemanagements und wesentlich geringerer Betriebsstromdichten. Dadurch werden die Anforderungen an die Elektrokatalysatoren erheblich reduziert. Es konnten jedoch keine Daten über den Betrieb dieser Technologie unter Druck gefunden werden, während die H₂-Reinheit als ziemlich ähnlich zu der von herkömmlichen Elektrolyseuren angesehen wird. Die Technologie ist potenziell sehr attraktiv, befindet sich jedoch noch in einem frühen Entwicklungsstadium, so dass eine eingehende Erforschung und ein Nachweis des Konzepts erforderlich sind.

Die thermochemische Wasserspaltung ist eine Technologie, mit der hohe H₂-Reinheitsgrade erreicht werden können, die hauptsächlich von möglichen Verunreinigungen im Oxidationsmittel und im Trägergas abhängen. Mögliche Verunreinigungen durch Sublimation des Redoxmaterials werden in der Regel durch Abscheidung direkt aus dem Produktstrom entfernt. Was die H₂-Verdichtung betrifft, so kann die Abwärme dieser Technologie mit Metallhydridkompressoren (MHC) gekoppelt werden, die in der Lage sind, H₂ in mehreren Verdichtungsstufen auf über 300 bar zu verdichten.

Die auf Flüssigmetall basierende Pyrolyse von Methan wird hauptsächlich bei Atmosphärendruck durchgeführt, wodurch ein thermodynamisches Gleichgewicht bevorzugt eingestellt wird. Bestehende Studien liefern deutliche Hinweise darauf, dass der erzeugte Wasserstoff von hoher Reinheit ist und das gasförmige Pyrolyseprodukt nur geringe Mengen an Zwischenprodukten enthält (0.2 Mol-% Ethan und 1.5 Mol-% Ethylen^[279]) und nicht umgesetztes Methan enthält. Ein wirtschaftlich attraktiver Aspekt der H₂-Produktion durch Pyrolyse von CH₄ ist, dass der als Nebenpro-

dukt gewonnene Kohlenstoff verschiedene industrielle Anwendungen findet. Darüber hinaus können negative CO₂-Emissionen erzielt werden, wenn biologisch erzeugtes CH₄ als Ausgangsstoff verwendet wird.^[357]

Die Plasmakonversionstechnologie bietet die Möglichkeit, intermittierend zu arbeiten (Kaltstart auf einer Sekundenskala), was eine ideale Anpassung an erneuerbare (und inhärent un stetig) elektrische Energie ermöglicht. Derzeit wird das größte Potenzial von Plasmaprozessen vor allem in Bezug auf CH₄-Reformierungsprozesse (Methanpyrolyse oder trockene Reformierung von Methan) gesehen, bei denen CH₄ aus Abgas-/Biogasanlagen zur Erzeugung von reinem H₂ oder Synthesegas verwendet wird. Aktuelle Plasmareaktoren arbeiten bei Atmosphärendruck, sind aber nicht unbedingt auf den Einsatz von Katalysatoren angewiesen, was im Hinblick auf die Skalierbarkeit attraktiv ist (es werden keine seltenen Materialien benötigt). Darüber hinaus entstehen bei dem Verfahren keine Verunreinigungen außer denen, die entweder mit dem Ausgangsgasgemisch oder einem Nebenprodukt des Prozesses selbst zusammenhängen (d.h. höhere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlendioxid). Diese Technologie zeigt im Labormaßstab vielversprechende Ergebnisse. Die größte Herausforderung für die Zukunft besteht darin, das TRL geeigneter Prozesse zu erhöhen, wobei der Schwerpunkt auf Robustheit und kontrollierter Produktselektivität bei relevanten Prozessbedingungen liegt. Dies erfordert eine adäquate Handhabung der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ausgangsstoffe sowie der nachgeschalteten (downstream) Kopplung unter Einhaltung der jeweiligen Reinheits- und Druckanforderungen.

Zu den aktuellen Forschungsprioritäten im Bereich der elektrochemischen H₂-Kompression gehört die Lösung von Problemen wie dem hohen Zellwiderstand, den teuren Zellkomponenten und der relativ kurzen Betriebsdauer. Die Skalierbarkeit dieser Geräte wird derzeit dadurch beschränkt, dass sie noch nicht mit den hohen Stromdichten betrieben werden können, die für eine größere H₂-Pumpleistung erforderlich sind. Auf der Einzelzellebene ist es daher nach wie vor unerlässlich, den Membranwiderstand zu verringern, um den Betrieb bei hohen Stromdichten zu ermöglichen und gleichzeitig die mechanische Haltbarkeit zu gewährleisten. Das Wassermanagement in PEM-EHS/EHC ist nicht trivial, da unterschiedliche Betriebsbedingungen eine Anpassung des Feuchtigkeitsgehalts erfordern. Es besteht weiterhin die Notwendigkeit, die Lebensdauer des Geräts über einige tausend Stunden hinaus zu verlängern, indem die Pt- (und Ru-) Katalysatoren weniger anfällig für Vergiftungen werden oder andere alternative Materialien mit vergleichbarer oder höherer H₂-Oxidationsaktivität erforscht werden. Schließlich müssen trotz der niedrigen Betriebs- und Wartungskosten für PEM-EHC die Kapitalkosten, die durch die Notwendigkeit spezieller Membranmaterialien und die Verwendung von Platin als Katalysator in die Höhe getrieben werden, unter die der herkömmlichen mechanischen Kompressoren gesenkt werden. Auf europäischer Ebene wird intensiv geforscht, um die PEM-EHC-Technologie auf TRL5 und darüber hinaus zu bringen. Im

Gegensatz dazu befindet sich die PCC-EHC-Technologie noch in einem relativ frühen Entwicklungsstadium.

Um eine H₂-Produktion zu wettbewerbsfähigen Kosten zu erreichen, müssen die damit verbundenen Kapital- und Betriebskosten der eingesetzten technologischen Lösungen durch eine höhere Skalierbarkeit, Effizienz und Langlebigkeit der Geräte und Anlagen gesenkt werden. Obwohl bisher nur wenige der solar betriebenen Technologiepfade einen ausreichenden Reifegrad erreicht haben und einige von ihnen noch eine breite Spielweise für Innovation und Grundlagenforschung darstellen, weisen sie alle ein erhebliches Potenzial zur Erreichung der H₂-Qualitätsziele auf. Letztlich sind erneuerbare Technologien zur Produktion von H₂ mit höherer Qualität bereits eine überzeugende Alternative zu bestehenden Lösungen. Die Verringerung der Systemkomplexität und die Erhöhung der installierten Kapazitäten werden den Weg in eine nachhaltige und dekarbonisierte Zukunft bereiten.

Danksagung

Wir danken der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Unterstützung der Entwicklung solarer H₂-Erzeugungstechnologien im Rahmen des Innovationspool-Projekts "Solarer H₂: hochrein und komprimiert" und des Helmholtz-Programms "Materialien und Technologien für die Energiewende" (MTET). Die Publikation wurde auch von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert (491111487). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: H₂ Erzeugung · H₂ Reinigung Und -Kompression · Methanpyrolyse · Wasserelektrolyse · Wasserspaltung

- [1] <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scaling-up-Hydrogen-Council-2017.compressed.pdf>, 2017.
- [2] I. Dincer, *Renewable hydrogen production*, Elsevier, Amsterdam, 2022.
- [3] <https://www.iso.org/standard/69539.html>.
- [4] F. Aupetre, in HYDRAITE 1st OEM Workshop, Ulm, 2018.
- [5] SAE International, Fuel Standards Committee, S. S. J. Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles, Rev March 2020, https://doi.org/10.4271/J2719_202003.
- [6] International Organization for Standardization Hydrogen fuel quality—product specification (ISO Standard No. ISO 14687), 2019.
- [7] J. M. Ohi, *Fuel Cells: Data, Facts, and Figures* (Hrsg. D. Stolten, R. C. Samsun, N. Garland), Wiley-VCH, Weinheim, 2016, S. 22–29.

- [8] E. Lopez-Fernandez, C. G. Sacedon, J. Gil-Rostrera, F. Yubero, A. R. Gonzalez-Elipse, A. de Lucas-Consuegra, *Molecules* 2021, 26, 24–50.
- [9] M. David, C. Ocampo-Martinez, R. Sanchez-Pena, *J. Energy Storage* 2019, 23, 392–403.
- [10] J. Brauns, T. Turek, *Processes* 2020, 8, 248–271.
- [11] O. Ulleberg, *Int. J. Hydrogen Energy* 2003, 28, 21–33.
- [12] J. Mougín, *8-Hydrogen production by high-temperature steam electrolysis in Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Production and Purification* (Hrsg.: A. B. V. Subramani, T. Nejat Veziroğlu), Woodhead Publishing Series in Energy, 2015.
- [13] www.irena.org, 2020.
- [14] A. Buttler, H. Spliethoff, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018, 82, 2440–2454.
- [15] R. Phillips, C. W. Dunnill, *RSC Adv.* 2016, 6, 100643–100651.
- [16] R. Renaud, R. L. Leroy, *Int. J. Hydrogen Energy* 1982, 7, 155–166.
- [17] M. R. Kraglund, M. Carmo, G. Schiller, S. A. Ansar, D. Aili, E. Christensen, J. O. Jensen, *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 3313–3318.
- [18] M. R. Kraglund, K. J. D. Aili, E. Christensen, Q. Li, J. O. Jensen, *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, F3125–F3131.
- [19] J. Hnát, M. Plevova, J. Zitka, M. Paidar, K. Bouzek, *Electrochim. Acta* 2017, 248, 547–555.
- [20] J. Hnát, M. Paidar, J. Schauer, J. Zitka, K. Bouzek, *J. Appl. Electrochem.* 2012, 42, 545–554.
- [21] O. Omoniyi, T. Bacquart, N. Moore, S. Bartlett, K. Williams, S. Goddard, B. Lipscombe, A. Murugan, D. Jones, *Processes* 2021, 9, 1056–1065.
- [22] X. J. Shen, X. Y. Zhang, G. J. Li, T. T. Lie, L. Hong, *Int. J. Energy Res.* 2018, 42, 3244–3257.
- [23] D. Pletcher, X. H. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 15089–15104.
- [24] K. Zeng, D. K. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2010, 36, 307–326.
- [25] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, 38, 4901–4934.
- [26] A. S. Ansar, A. S. Gago, F. Razmjooei, R. R. Z. Xu, K. A. Friedrich, *Alkaline electrolysis—status and prospects in Hydrogen Production by Water Electrolysis in Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications. Hydrogen Production by Water Electrolysis* (Hrsg.: T. Smolinka, J. Garche), Elsevier, Amsterdam, 2022, S. 165–198.
- [27] D. Y. Xu, M. B. Stevens, M. R. Cosby, S. Z. Oener, A. M. Smith, L. J. Enman, K. E. Ayers, C. B. Capuano, J. N. Renner, N. Danilovic, Y. G. Li, H. Z. Wang, Q. H. Zhang, S. W. Boettcher, *ACS Catal.* 2019, 9, 7–15.
- [28] X. Wu, K. Scott, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12344–12351.
- [29] T. Rauscher, C. I. Muller, A. Schmidt, B. Kieback, L. Rontzsch, *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41, 2165–2176.
- [30] T. Rauscher, C. I. Bernacker, U. Muhle, B. Kieback, L. Rontzsch, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 6392–6402.
- [31] Y. S. Park, J. Jeong, Y. Noh, M. J. Jang, J. Lee, K. H. Lee, D. C. Lim, M. H. Seo, W. B. Kim, J. C. Yang, S. M. Choi, *Appl. Catal. B* 2021, 292, 120170–120180.
- [32] H. Q. Li, L. Chen, P. F. Jin, H. Lv, H. H. Fu, C. C. Fan, S. L. Peng, G. Wang, J. Hou, F. Yu, Y. L. Shi, *Dalton Trans.* 2020, 49, 6587–6595.
- [33] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov, *J. Electroanal. Chem.* 1997, 429, 157–168.
- [34] M. Koj, J. C. Qian, T. Turek, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 29862–29875.
- [35] M. Koj, T. Gimpel, W. Schade, T. Turek, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 12671–12684.

- [36] J. Kim, H. Jung, S. M. Jung, J. Hwang, D. Y. Kim, N. Lee, K. S. Kim, H. Kwon, Y. T. Kim, J. W. Han, J. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1399–1408.
- [37] W. Guo, J. Kim, H. Kim, S. H. Ahn, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 19789–19801.
- [38] R. Gao, D. P. Yan, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1900954–1900973.
- [39] Y. Cheng, S. P. Jiang, *Prog. Nat. Sci.* **2015**, *25*, 545–553.
- [40] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 30470–30492.
- [41] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 384–391.
- [42] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mors, A. M. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.
- [43] J. Y. Xu, G. Y. Liu, J. L. Li, X. D. Wang, *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 105–112.
- [44] M. A. Laguna-Bercero, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 4–16.
- [45] M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller, D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F3197–F3208.
- [46] I. V. Pushkareva, A. S. Pushkarev, S. A. Grigoriev, P. Modisha, D. G. Bessarabov, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 26070–26079.
- [47] T. H. Pham, J. S. Olsson, P. Jannasch, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 16537–16547.
- [48] J. S. Olsson, T. H. Pham, P. Jannasch, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1702758–1702768.
- [49] Z. C. Liu, S. D. Sajjad, Y. Gao, H. Z. Yang, J. J. Kaczur, R. I. Masel, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 29661–29665.
- [50] G. A. Lindquist, Q. C. Xu, S. Z. Oener, S. W. Boettcher, *Joule* **2020**, *4*, 2549–2561.
- [51] D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Zitka, J. Hnat, K. Bouzek, *J. Electrochem. Energy* **2021**, *18*, 024001–024019.
- [52] F. Razmjooei, T. Morawietz, E. Taghizadeh, E. Hadjixenophonos, L. Mues, M. Gerle, B. D. Wood, C. Harms, A. S. Gago, S. A. Ansar, K. A. Friedrich, *Joule* **2021**, *5*, 1776–1799.
- [53] A. Bashkatov, S. S. Hossain, X. G. Yang, G. Mutschke, K. Eckert, *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *123*, 214503–214509.
- [54] A. Ursúa, I. S. Martín, E. L. Barrios, P. Sanchis, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14952–14967.
- [55] M. Schalenbach, W. Lueke, D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F1480–F1488.
- [56] P. Haug, M. Koj, T. Turek, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9406–9418.
- [57] M. Sánchez, E. Amores, D. Abad, L. Rodriguez, C. Clemente-Jul, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3916–3929.
- [58] M. Sánchez, E. Amores, L. Rodriguez, C. Clemente-Jul, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 20332–20345.
- [59] Enapter, <https://handbook.enapter.com/electrolyser/el40/general-information/downloads/Enapter-Datasheet-EL40-EN.pdf>.
- [60] A. Ursúa, P. Sanchis, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18598–18614.
- [61] K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori, K. Ito, *J. Power Sources* **2004**, *132*, 64–70.
- [62] S. K. Mazloomi, N. Sulaiman, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 4257–4263.
- [63] M. N. I. Salehmin, T. Husaini, J. Goh, A. Sulong, *Energy Convers. Manage.* **2022**, *268*, 115985–116010.
- [64] A. Stähler, M. Stähler, F. Scheepers, W. Lehnert, M. Carmo, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169*, 034522–034531.
- [65] M. Müller, W. Zwaygardt, E. Rauls, M. Hehemann, S. Haas, L. Stolt, H. Janssen, M. Carmo, *Energies* **2019**, *12*, 4150–4164.
- [66] N. A. Kelly, T. L. Gibson, D. B. Ouwkerk, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2747–2764.
- [67] J. Y. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. J. Huo, Y. S. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir, J. S. Harris, T. F. Jaramillo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13237–13243.
- [68] A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama, K. Fujii, *Appl. Phys. Express* **2015**, *8*, 107101–107105.
- [69] G. Peharz, F. Dimroth, U. Wittstadt, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3248–3252.
- [70] L. G. Arriaga, W. Martinez, U. Cano, H. Blud, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2247–2252.
- [71] D. Shapiro, J. Duffy, M. Kimble, M. Pien, *Sol. Energy* **2005**, *79*, 544–550.
- [72] R. E. Clarke, S. Giddey, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal, B. Paul, J. Andrews, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2531–2542.
- [73] O. Atlam, F. Barbir, D. Bezmalinovic, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7012–7018.
- [74] A. Mraoui, B. Benyoucef, L. Hassaine, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 3441–3450.
- [75] T. N. Duc, K. Goshome, N. Endo, T. Maeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 26741–26752.
- [76] B. Paul, *Thesis Direct-coupling of the photovoltaic array and PEM electrolyser in solar-hydrogen systems for remote area power supply*, RMIT University, Melbourne, AUS **2009**.
- [77] T. Maeda, H. Ito, Y. Hasegawa, Z. M. Zhou, M. Ishida, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4819–4828.
- [78] E. Bilgen, *Energy Convers. Manage.* **2001**, *42*, 1047–1057.
- [79] H. Y. He, Z. G. Lu, X. Q. Guo, C. L. Shi, D. Q. Jia, C. Chen, J. M. Guerrero, *Energies* **2022**, *15*, 1472–1489.
- [80] H. Solmecke, O. Just, D. Hackstein, *Renewable Energy* **2000**, *19*, 333–338.
- [81] R. García-Valverde, C. Miguel, R. Martínez-Bejar, A. Urbina, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5352–5362.
- [82] A. Garrigós, J. M. Blanes, J. A. Carrasco, J. L. Lizan, R. Beneito, J. A. Molina, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 6123–6130.
- [83] M. Kasper, D. Bortis, J. W. Kolar, *IEEE Trans. Power Electr.* **2014**, *29*, 2511–2526.
- [84] R. García-Valverde, N. Espinosa, A. Urbina, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10574–10586.
- [85] <https://cordis.europa.eu/project/id/101007165>.
- [86] A. Leonide, Y. Apel, E. Ivers-Tiffée, *ECS Trans.* **2009**, *19*, 81–109.
- [87] J. C. Njodzefon, D. Klotz, A. Kromp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F313–F323.
- [88] A. Kromp, S. Dierickx, A. Leonide, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B597–B601.
- [89] H. Timmermann, W. Sawady, D. Campbell, A. Weber, R. Reimert, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B356–B359.
- [90] A. Weber, *Fuel Cells* **2021**, *21*, 440–452.
- [91] S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, *Int. J. Green Energy* **2009**, *6*, 646–660.
- [92] L. Bernadet, C. Moncasi, M. Torrell, A. Tarancon, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 14208–14217.
- [93] E. Ioannidou, S. Neophytides, D. K. Niakolas, *Catalysts* **2019**, *9*, 151–170.
- [94] W. Doenitz, R. Schmidberger, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 321–330.
- [95] W. Doenitz, *Int. J. Hydrogen Energy* **1984**, *9*, 817–821.
- [96] E. Erdle, J. Gross, V. Meyringer, *Utilization of Solar Energy for Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Steam, in Solar Thermal Energy Utilization* (Hrsg.: M. Becker), Springer, Berlin, Heidelberg, **1987**.
- [97] W. Doenitz, G. Dietrich, E. Erdle, R. Streicher, *Int. J. Hydrogen Energy* **1988**, *13*, 283–287.
- [98] N. Monnerie, H. von Storch, A. Houaijia, M. Roeb, C. Sattler, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13498–13509.
- [99] G. Schiller, M. Lang, P. Szabo, N. Monnerie, H. von Storch, J. Reinhold, P. Sundarraj, *J. Power Sources* **2019**, *416*, 72–78.

- [100] A. Houaijia, S. Breuer, D. Thomey, C. Brosig, J. P. Sack, M. Roeb, C. Sattler, *Energy Proced.* **2014**, *49*, 1960–1969.
- [101] M. Lin, S. Haussener, *Sol. Energy* **2017**, *155*, 1389–1402.
- [102] J. Sanz-Bermejo, J. Munoz-Anton, J. Gonzalez-Aguilar, M. Romero, *Appl. Energy* **2014**, *131*, 238–247.
- [103] A. Ghosh, D. Roy, S. Ghosh, in *IOP Conf. Series*, **2019**, S. 12112–12116.
- [104] D. Udomsilp, C. Lenser, O. Guillon, N. H. Menzler, *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2001062–2001080.
- [105] M. F. Vostakola, B. A. Horri, *Energies* **2021**, *14*, 1280–1333.
- [106] C. Lenser, D. Udomsilp, N. H. Menzler, P. Holtappels, T. Fujisaki, K. Leonard, H. Matsumoto, A. G. Sabato, F. Smeacetto, A. Chrysanthou, S. Molin, *Solid oxide fuel and electrolysis cells*, in *Adv. Ceram. Energy Convers. Storage* (Hrsg.: O. Guillon), Elsevier, **2019**, S. 387–547.
- [107] C. Endler-Schuck, J. Joos, C. Niedrig, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics* **2015**, *269*, 67–79.
- [108] A. Mai, V. A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stover, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1341–1350.
- [109] A. Mai, V. A. C. Haanappel, F. Tietz, D. Stover, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2103–2107.
- [110] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, D. Stover, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 3109–3135.
- [111] V. A. Rojek, D. Röhrens, M. Brandner, N. H. Menzler, O. Guillon, A. K. Opitz, M. Bram, *ECS Trans.* **2015**, *68*, 1297–1307.
- [112] J. Joos, M. Ender, I. Rotscholl, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **2014**, *246*, 819–830.
- [113] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B36–B41.
- [114] D. Klotz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Electrochim. Acta* **2017**, *227*, 110–126.
- [115] C. Grosseindemann, N. Russner, S. Dierickx, F. Wankmüller, A. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 1375–1393.
- [116] S. B. Beale, M. Andersson, C. Boigues-Muñoz, H. L. Frandsen, Z. J. Lin, S. J. McPhail, M. Ni, B. Sunden, A. Weber, A. Z. Weber, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *85*, 100902–100948.
- [117] N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, R. Reimert, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **2020**, *451*, 227552–227558.
- [118] L. G. J. de Haart, S. B. Beale, R. Deja, L. Dittrich, T. Duyster, Q. Fang, S. Foit, S.-M. Groß-Barnick, U. de Haart, I. Hoven, N. Kruse, C. Lenser, Q. Ma, N. Margaritis, N. H. Menzler, D. Naumenko, M. Nohl, Ro. Peters, D. Sebold, F. Thaler, W. Tiedemann, I. D. Unachukwu, B. Varghese, V. Vibhu, I. C. Vinke, S. Wolf, S. Zhang, J. Zurek, L. Blum, *ECS Trans.* **2021**, *103*, 299–305.
- [119] L. Blum, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N. H. Menzler, *Energy Technol.* **2016**, *4*, 939–942.
- [120] H. Geisler, A. Kromp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F778–F788.
- [121] Y. Kobayashi, Y. Ando, H. Kishizawa, K. Tomida, N. Mataka, *Fuel Cell Seminar* **2013**, *51*, 79–86.
- [122] Kyocera, <https://global.kyocera.com/prdct/ecd/sofc/>.
- [123] G. D. Agnew, R. D. Collins, M. Jorger, S. H. Pyke, R. P. Travis, *Solid Oxide Fuel Cells 10 (Sofc-X), Pts 1 and 2* **2007**, *7*, 105–111.
- [124] A. Mai, F. Fleischhauer, R. Denzler, A. Schuler, *Solid Oxide Fuel Cells 15 (Sofc-Xv)* **2017**, *78*, 97–106.
- [125] Bloom Energy, <https://www.bloomenergy.com/>.
- [126] C. Geipel, K. Hauptmeier, K. Herbrig, F. Mittmann, M. Münch, M. Pötschke, L. Reichel, T. Strohbach, T. Seidel, A. Surrey, C. Walter, *ECS Trans.* **2019**, *91*, 123–132.
- [127] M. C. Williams, S. D. Vora, G. A. Jesionowski, *ECS Trans.* **2020**, *96*, 1–10.
- [128] Elcogen, <https://elcogen.com/products/solid-oxide-fuel-cells/>.
- [129] H. Langnickel, M. Rautanen, M. Gandiglio, M. Santarelli, T. Hakala, M. Aciri, J. Kiviahio, *J. Power Source Adv.* **2020**, *2*, 100009–100014.
- [130] R. T. Leah, P. A. Bone, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, M. Lankin, F. Felix, S. Mukerjee, M. A. Selby, *ECS Trans.* **2019**, *91*, 51–61.
- [131] Sunfire, <https://www.sunfire.de/de/wasserstoff>.
- [132] Q. P. Fang, C. E. Frey, N. H. Menzler, L. Blum, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, F38–F45.
- [133] Y. M. Zhao, H. Q. Xue, X. Jin, B. Xiong, R. H. Liu, Y. Peng, L. Y. Jiang, G. H. Tian, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 38163–38174.
- [134] Z. Liu, B. B. Han, Z. Y. Lu, W. B. Guan, Y. Y. Li, C. J. Song, L. Chen, S. C. Singhal, *Appl. Energy* **2021**, *300*, 117439–117445.
- [135] R. A. George, *J. Power Sources* **2000**, *86*, 134–139.
- [136] C. Walter, K. Schwarze, M. Boltze, K. Herbrig, A. Surrey, *Status of Stack & System Development at Sunfire*, Meet. Abstr. MA2021–2003 2187 in 14th European SOFC & SOE Forum 2020.
- [137] J. Brabandt, O. Posdziech, *Solid Oxide Fuel Cells 15 (Sofc-Xv)* **2017**, *78*, 2987–2995.
- [138] X. Sun, A. D. Bonaccorso, C. Graves, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hagen, P. Holtappels, P. V. Hendriksen, M. B. Mogensen, *Fuel Cells* **2015**, *15*, 697–702.
- [139] L. Bernadet, G. Gousseau, A. Chatroux, J. Laurencin, F. Mauvy, M. Reytier, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 12918–12928.
- [140] L. Bernadet, J. Laurencin, G. Roux, D. Montinaro, F. Mauvy, M. Reytier, *Electrochim. Acta* **2017**, *253*, 114–127.
- [141] R. Kikuchi, T. Yano, T. Takeguchi, K. Eguchi, *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 111–117.
- [142] M. Riedel, M. P. Heddrich, A. Ansar, Q. Fang, L. Blum, K. A. Friedrich, *J. Power Sources* **2020**, *475*, 228682–228694.
- [143] S. H. Jensen, C. Graves, M. Chen, J. B. Hansen, X. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F1596–F1604.
- [144] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **1981**, *3–4*, 359–363.
- [145] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1996**, *86*, 9–15.
- [146] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 271–278.
- [147] I. T. Bello, S. Zhai, S. Y. Zhao, Z. Li, N. Yu, M. Ni, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 37406–37428.
- [148] K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 333–359.
- [149] P. Berger, F. Mauvy, J.-C. Grenier, N. Sata, A. Magrasó, R. Haugrud, P. R. Slater, *Proton Hydration and Transport Properties in Proton-Conducting Ceramics: Fundamentals and Highlights*, in *Proton-Conducting Ceramics. From Fundamentals to Applied Research* (Hrsg.: M. Marrony), Pan Stanford Publishing, Singapore, **2016**, S. 9–12.
- [150] D. Wickham, A. Hawkes, F. Jalil-Vega, *Appl Energy* **2022**, *305*, 117740–117829.
- [151] M. Marrony, *Proton-Conducting Ceramics. From Fundamentals to Applied Research*, Pan Stanford Publishing, Singapore, **2016**.
- [152] C. Herradon, L. Le, C. Meisel, Y.-D. Kim, C. Cadigan, R. O'Hayre, N. P. Sullivan, *High-Pressure Operation of Proton-Conducting Electrolyzers for High-Temperature Water Splitting*, in *ECS Meeting Abstracts*, p. 1306.
- [153] C. Duan, J. Huang, N. Sullivan, R. O'Hayre, *Appl Phys Rev* **2020**, *7*, 011314–011354.
- [154] E. Vøllestad, R. Strandbakke, M. Tarach, D. Catalan-Martinez, M. L. Fontaine, D. Beeaff, D. R. Clark, J. M. Serra, T. Norby, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 752–762.
- [155] M. Balaguer, Y. J. Sohn, D. Kobertz, S. Kasatkov, A. Fantin, M. Mueller, N. H. Menzler, O. Guillon, M. E. Ivanova, *Solid State Ionics* **2022**, *382*, 115959–115973.

- [156] A. V. Kasyanova, L. R. Tarutina, A. O. Rudenko, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 667–692.
- [157] C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O'Hayre, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 230–240.
- [158] C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O'Hayre, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 729–729.
- [159] W. Deibert, M. E. Ivanova, Y. Huang, R. Merkle, J. Maier, W. A. Meulenberg, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 2362–2373.
- [160] W. Deibert, M. E. Ivanova, K. Ran, J. Mayer, W. A. Meulenberg, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2023**, *43*, 121–129.
- [161] K. Leonard, W. Deibert, M. E. Ivanova, W. A. Meulenberg, T. Ishihara, H. Matsumoto, *Membranes* **2020**, *10*, 339–357.
- [162] K. Leonard, M. E. Ivanova, A. Weber, W. Deibert, W. A. Meulenberg, T. Ishihara, H. Matsumoto, *Solid State Ionics* **2022**, *379*, 115918–115925.
- [163] L. Q. Le, C. H. Hernandez, M. H. Rodriguez, L. Zhu, C. Duan, H. Ding, R. P. O'Hayre, N. P. Sullivan, *J. Power Sources* **2021**, *482*, 228868–228877.
- [164] S. Pirou, Q. J. Wang, P. Khajavi, X. Georgolamprou, S. Ricote, M. Chen, R. Kiebach, *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 6745–6754.
- [165] K. Leonard, Y. Okuyama, M. E. Ivanova, W. A. Meulenberg, H. Matsumoto, *ChemElectroChem* **2022**, *9*, e20210166.
- [166] M. Marrony, M. Ancelin, G. Lefevre, J. Dailly, *Solid State Ionics* **2015**, *275*, 97–100.
- [167] K. Leonard, Y. Okuyama, Y. Takamura, Y. S. Lee, K. Miyazaki, M. E. Ivanova, W. A. Meulenberg, H. Matsumoto, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19113–19124.
- [168] R. J. Braun, A. Dubois, K. Ferguson, C. Duan, C. Karakaya, R. J. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, E. Tang, M. Pastula, A. Wood, T. Joia, R. O'Hayre, *ECS Trans.* **2019**, *91*, 997–1008.
- [169] www.bmbf.de/bmbf/sharedocs/downloads/files/seed-paper-production-annex.pdf.
- [170] P. Dias, T. Lopes, L. Andrade, A. Mendes, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 567–580.
- [171] P. Würfel, U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*, Wiley, Hoboken, **2016**.
- [172] R. van de Krol, B. A. Parkinson, *MRS Energy Sustainability* **2017**, *4*, E13–24.
- [173] S. Kirner, P. Bogdanoff, B. Stannowski, R. van de Krol, B. Rech, R. Schlatmann, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 20823–20831.
- [174] T. J. Jacobsson, V. Fjällström, M. Edoff, T. Edvinsson, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2056–2070.
- [175] A. C. Nielander, M. R. Shaner, K. M. Papadantonakis, S. A. Francis, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 16–25.
- [176] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357.
- [177] H. Wang, L. J. Gao, *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *7*, 7–14.
- [178] J. H. Yu, F. A. Garces-Pineda, J. Gonzalez-Cobos, M. Pena-Diaz, C. Rogero, S. Gimenez, M. C. Spadaro, J. Arbiol, S. Barja, J. R. Galan-Mascaros, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4341–4351.
- [179] W.-H. Cheng, M. H. Richter, M. M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H. A. Atwater, H.-J. Lewerenz, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1795–1800.
- [180] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **1998**, *280*, 425–427.
- [181] M. M. May, H.-J. Lewerenz, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8286–8293.
- [182] F. F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B. Dam, R. van de Krol, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2195–2202.
- [183] J. H. Kim, J.-W. Jang, Y. H. Jo, F. F. Abdi, Y. H. Lee, R. van de Krol, J. S. Lee, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13380–13389.
- [184] X. Shi, H. Jeong, S. J. Oh, M. Ma, K. Zhang, J. Kwon, I. T. Choi, I. Y. Choi, H. K. Kim, J. K. Kim, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11943–11949.
- [185] I. Y. Ahmet, Y. Ma, J.-W. Jang, T. Henschel, B. Stannowski, T. Lopes, A. Vilanova, A. Mendes, F. F. Abdi, R. van de Krol, *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3*, 2366–2379.
- [186] W. J. Lee, P. S. Shinde, G. H. Go, E. Ramasamy, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 5262–5270.
- [187] K. R. Tolod, S. Hernández, N. Russo, *Catalysts* **2017**, *7*, 13–36.
- [188] S. Tembhurne, F. Nandjou, S. Haussener, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 399–407.
- [189] J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, S. Ardo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2811–2824.
- [190] J. H. Kim, D. Hansora, P. Sharma, J.-W. Jang, J. S. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1908–1971.
- [191] S. T. I. Holmes-Gentle, C. Suter, S. Haussener, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 10666–10682.
- [192] E. Verlage, S. Hu, R. Liu, R. J. R. Jones, K. Sun, C. X. Xiang, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3166–3172.
- [193] H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature* **2021**, *598*, 304–318.
- [194] I. Holmes-Gentle, F. Alhersh, F. Bedoya-Lora, K. Hellgardt, *Photoelectrochemical Reaction Engineering for Solar Fuels Production, in Photoelectrochemical Solar Cells* (Hrsg.: M. S. N. Demirci Sankir), **2018**, S. 1–41.
- [195] D. A. Vermaas, M. Sassenburg, W. A. Smith, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19556–19562.
- [196] N. M. Vargas-Barbosa, G. M. Geise, M. A. Hickner, T. E. Mallouk, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3017–3020.
- [197] M. B. McDonald, S. Ardo, N. S. Lewis, M. S. Freund, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3021–3027.
- [198] K. Sun, R. Liu, Y. K. Chen, E. Verlage, N. S. Lewis, C. X. Xiang, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600379–1600386.
- [199] S. Chabi, K. M. Papadantonakis, N. S. Lewis, M. S. Freund, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1320–1338.
- [200] S. Chabi, A. G. Wright, S. Holdcroft, M. S. Freund, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26749–26755.
- [201] C. Özen, K. Obata, P. Bogdanoff, N. Yulianto, H. S. Wasisto, F. F. Abdi, *Sustainable Energy Fuels* **2022**, *6*, 377–385.
- [202] S. Kim, J. Yuk, S. Kim, Y. Song, S. So, K. T. Lee, T. H. Kim, J. H. Ham, *J. Power Sources* **2022**, *524*, 231059–231069.
- [203] I. Holmes-Gentle, F. Hoffmann, C. A. Mesa, K. Hellgardt, *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1*, 1184–1198.
- [204] D. V. Esposito, *Joule* **2017**, *1*, 651–658.
- [205] S. M. H. Hashemi, P. Karnakov, P. Hadikhani, E. Chinello, S. Litvinov, C. Moser, P. Koumoutsakos, D. Psaltis, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1592–1604.
- [206] K. Obata, A. Mokeddem, F. F. Abdi, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100358–100376.
- [207] J. M. Spurgeon, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2993–2998.
- [208] K. O. Iwu, A. Galeckas, A. Y. Kuznetsov, T. Norby, *Electrochim. Acta* **2013**, *97*, 320–325.
- [209] K. O. Iwu, A. Galeckas, S. Diplas, F. Seland, A. Y. Kuznetsov, T. Norby, *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 66–74.
- [210] K. Q. Xu, A. Chatzidakis, T. Norby, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 10–16.
- [211] K. Xu, A. Chatzidakis, E. Vøllestad, Q. Ruan, J. Tang, T. Norby, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 587–593.
- [212] T. A. Kistler, N. Danilovic, P. Agbo, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, H656–H661.
- [213] T. A. Kistler, D. Larson, K. Walczak, P. Agbo, I. D. Sharp, A. Z. Weber, N. Danilovic, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, H3020–H3028.
- [214] A. E. Dorfi, A. C. West, D. V. Esposito, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26587–26597.

- [215] C. W. M. P. Sillen, in *Thesis The effect of gas bubble evolution on the energy efficiency in water electrolysis*, Edited by E. Technische Hogeschool Eindhoven, **1983**.
- [216] B. B. R. Hanke-Rauschenbach, P. Millet, in *Compendium of Hydrogen Energy* (Hrsg.: A. B. V. Subramani, T. N. Veziroglu), Woodhead Publishing, Oxford, **2015**, S. 179–224.
- [217] C. A. C. Sequeira, D. M. F. Santos, B. Sljukic, L. Amaral, *Braz. J. Phys.* **2013**, *43*, 199–208.
- [218] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **1935**, *24*, 665–679.
- [219] I. Holmes-Gentle, F. Bedoya-Lora, F. Alhersh, K. Hellgardt, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 17–28.
- [220] R. L. Curl, *AIChE J.* **1974**, *20*, 184–184.
- [221] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25145–25155.
- [222] M. Mukaddam, E. Litwiller, I. Pinnau, *Macromolecules* **2016**, *49*, 280–286.
- [223] P. Ravi, J. Noh, *Molecules* **2022**, *27*, 7176–7201.
- [224] A. Vilanova, P. Dias, J. Azevedo, M. Wullenkord, C. Spence, T. Lopes, A. Mendes, *J. Power Sources* **2020**, *454*, 227890–227903.
- [225] A. Landman, H. Dotan, G. E. Shter, M. Wullenkord, A. Houaijia, A. Maljusch, G. S. Grader, A. Rothschild, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 646–651.
- [226] A. Landman, R. Halabi, P. Dias, H. Dotan, A. Mehlmann, G. E. Shter, M. Halabi, O. Naseraldeen, A. Mendes, G. S. Grader, A. Rothschild, *Joule* **2020**, *4*, 448–471.
- [227] P. Trinke, B. Benschmann, R. Hanke-Rauschenbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 14355–14366.
- [228] P. Trinke, B. Benschmann, R. Hanke-Rauschenbach, *Electrochem. Commun.* **2017**, *82*, 98–102.
- [229] T. Nakamura, *Sol. Energy* **1977**, *19*, 467–475.
- [230] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, P. Neveu, *Energy* **2006**, *31*, 2805–2822.
- [231] C. Agrafiotis, M. Roeb, C. Sattler, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *42*, 254–285.
- [232] S. Abanades, G. Flamant, *Sol. Energy* **2006**, *80*, 1611–1623.
- [233] W. C. Chueh, S. M. Haile, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 735–739.
- [234] A. de la Calle, A. Bayon, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 1409–1424.
- [235] R. J. Panlener, R. N. Blumenthal, J. E. Garnier, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36*, 1213–1222.
- [236] F. Call, M. Roeb, M. Schmücker, H. Bru, D. Curulla-Ferre, C. Sattler, R. Pitz-Paal, *Am. J. Anal. Chem.* **2013**, *4*, 37–45.
- [237] Q. Q. Jiang, G. L. Zhou, Z. X. Jiang, C. Li, *Sol. Energy* **2014**, *99*, 55–66.
- [238] A. Le Gal, S. Abanades, N. Bion, T. Le Mercier, V. Harle, *Energy Fuels* **2013**, *27*, 6068–6078.
- [239] M. Hoes, C. L. Muhich, R. Jacot, G. R. Patzke, A. Steinfeld, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19476–19484.
- [240] R. J. Carrillo, J. R. Scheffe, *Sol. Energy* **2017**, *156*, 3–20.
- [241] M. Ezbiri, K. M. Allen, M. E. Galvez, R. Michalsky, A. Steinfeld, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1966–1971.
- [242] M. Ezbiri, M. Takacs, D. Theiler, R. Michalsky, A. Steinfeld, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4172–4182.
- [243] M. Neises, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, R. Pitz-Paal, *Int. J. Energy Res.* **2010**, *34*, 651–661.
- [244] P. G. Loutzenhiser, M. E. Galvez, I. Hischer, A. Stamatou, A. Frei, A. Steinfeld, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2832–2839.
- [245] A. Steinfeld, S. Sanders, R. Palumbo, *Sol. Energy* **1999**, *65*, 43–53.
- [246] K. M. Allen, E. N. Coker, N. Auyeung, J. F. Klausner, *Jom-U* **2013**, *65*, 1670–1681.
- [247] J. R. Scheffe, A. H. McDaniel, M. D. Allendorf, A. W. Weimer, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 963–973.
- [248] C. L. Muhich, B. D. Ehrhart, V. A. Witte, S. L. Miller, E. N. Coker, C. B. Musgrave, A. W. Weimer, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3687–3699.
- [249] J. R. Scheffe, J. H. Li, A. W. Weimer, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3333–3340.
- [250] K. J. Warren, J. T. Tran, A. W. Weimer, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 806–821.
- [251] C. L. Muhich, S. Blaser, M. C. Hoes, A. Steinfeld, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 18814–18831.
- [252] www.sun-to-liquid.eu.
- [253] E. Koepf, S. Zoller, S. Luque, M. Thelen, S. Brendelberger, J. Gonzalez-Aguilar, M. Romero, A. Steinfeld, in *AIP Conf. Proc.* **2019**, pp. 180012–180020.
- [254] S. Zoller, E. Koepf, D. Nizamian, M. Stephan, A. Patane, P. Haueter, M. Romero, J. Gonzalez-Aguilar, D. Lieftink, W. E. De, S. Brendelberger, A. Sizmann, A. Steinfeld, *Joule* **2022**, *6*, 1606–1616.
- [255] D. Marxer, P. Furler, M. Takacs, A. Steinfeld, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1142–1149.
- [256] R. Schäppi, D. Rutz, F. Dahler, A. Muroyama, P. Haueter, J. Lilliestam, A. Patt, P. Furler, A. Steinfeld, *Nature* **2022**, *601*, 63–81.
- [257] D. Marxer, P. Furler, J. Scheffe, H. Geerlings, C. Falter, V. Betteiger, A. Sizmann, A. Steinfeld, *Energy Fuels* **2015**, *29*, 3241–3250.
- [258] A. Singh, J. Lapp, J. Grobbel, S. Brendelberger, J. P. Reinhold, L. Olivera, I. Ermanoski, N. P. Siegel, A. McDaniel, M. Roeb, C. Sattler, *Sol. Energy* **2017**, *157*, 365–376.
- [259] A. McDaniel, in *Annual Progress Report of the DOE Hydrogen and Fuel Cells Program*, **2017**.
- [260] I. Ermanoski, J. Grobbel, A. Singh, J. Lapp, S. Brendelberger, M. Roeb, C. Sattler, J. Whaley, A. McDaniel, N. P. Siegel, *AIP Conference Proceedings 1734*, 120001 (122016), in *Solarpaces 2015: International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems*, **2016**.
- [261] I. Ermanoski, A. Orozco, J. Grobbel, *AIP Conf. Proc. 1850*, 100004 (102017), in *International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems (Solarpaces 2016)*, **2017**.
- [262] A. Haeussler, S. Abanades, J. Jouannaux, A. Julbe, *J. Membr. Sci.* **2021**, *634*, 119387–119415.
- [263] M. Tou, J. Jin, Y. Hao, A. Steinfeld, R. Michalsky, *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, 1431–1438.
- [264] U. Balachandran, T. H. Lee, S. E. Dorris, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 451–456.
- [265] A. Evdou, V. Zaspalis, L. Nalbandian, *Fuel* **2010**, *89*, 1265–1273.
- [266] H. Q. Jiang, H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9341–9344.
- [267] M. V. Lototsky, V. A. Yartys, B. G. Pollet, R. C. Bowman, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5818–5851.
- [268] G. Karagiorgis, C. N. Christodoulou, H. von Storch, G. Tzamalidis, K. Deligiannis, D. Hadjipetrou, M. Odysseos, M. Roeb, C. Sattler, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 12364–12374.
- [269] MEMPHYS MEMbrane based Purification of HYdrogen System, D5.5: Report 3-month duration test of prototype sub-size EHP stack, Project Report, **2020**.
- [270] E. Stamatakis, E. Zoulias, G. Tzamalidis, Z. Massina, V. Analytis, C. Christodoulou, A. Stubos, *Renewable Energy* **2018**, *127*, 850–862.
- [271] M. Steinberg, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 771–777.
- [272] M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades, *Energies* **2021**, *14*, 3107–3142.
- [273] M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades, *Energy* **2022**, *260*, 124943–124977.
- [274] Z. J. Zheng, Y. Xu, *Energy Convers. Manage.* **2018**, *157*, 562–574.
- [275] A. Abanades, R. K. Rathnam, T. Geissler, A. Heinzl, K. Mehravaran, G. Muller, M. Plevan, C. Rubbia, D. Salmieri, L.

- Stoppel, S. Stuckrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 8159–8167.
- [276] J. Pacio, T. Wetzel, *Sol. Energy* **2013**, *93*, 11–22.
- [277] L. Stoppel, T. Fehling, T. Geissler, E. Baake, T. Wetzel, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *228*, 012016–012031.
- [278] M. Plevan, T. Geissler, A. Abanades, K. Mehravaran, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stuckrad, T. Wetzel, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 8020–8033.
- [279] T. Geissler, A. Abanades, A. Heinzl, K. Mehravaran, G. Muller, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stuckrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Chem. Eng. J.* **2016**, *299*, 192–200.
- [280] B. J. Leal Pérez, J. A. M. Jimenez, R. Bhardwaj, E. Goetheer, M. V. Annaland, F. Gallucci, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 4917–4935.
- [281] K. Wang, W. S. Li, X. P. Zhou, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *283*, 153–157.
- [282] D. C. Upham, V. Agarwal, A. Khechfe, Z. R. Snodgrass, M. J. Gordon, H. Metiu, E. W. McFarland, *Science* **2017**, *358*, 917–920.
- [283] C. Palmer, M. Tarazkar, H. H. Kristoffersen, J. Gelinas, M. J. Gordon, E. W. McFarland, H. Metiu, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8337–8345.
- [284] M. Jasinski, D. Czynkowski, B. Hrycak, M. Dors, J. Mizeraczyk, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11473–11483.
- [285] R. Snoeckx, A. Bogaerts, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5805–5863.
- [286] X. M. Tao, M. G. Bai, X. A. Li, H. L. Long, S. Y. Shang, Y. X. Yin, X. Y. Dai, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37*, 113–124.
- [287] R. S. Abiev, D. A. Sladkovskiy, K. V. Semikin, D. Y. Murzin, E. V. Rebrov, *Catalysts* **2020**, *10*, 1358–1397.
- [288] B. Wanten, S. Maerivoet, C. Vantomme, J. Laets, G. Trenchev, A. Bogaerts, *J. CO₂ Util.* **2022**, *56*, 101869–101880.
- [289] J. M. Lavoie, *Front. Chem.* **2014**, *2*, 81–98.
- [290] N. Sanchez-Bastardo, R. Schlogl, H. Ruland, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 1596–1609.
- [291] S. Rodat, S. Abanades, G. Flamant, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 645–652.
- [292] N. Britun, T. Silva, G. X. Chen, T. Godfroid, J. van der Mullen, R. Snyders, *J. Phys. D* **2018**, *51*, 144002–144016.
- [293] F. A. D'Isa, E. A. D. Carbone, A. Hecimovic, U. Fantz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2020**, *29*, 105009–105028.
- [294] S. M. Chun, D. H. Shin, S. H. Ma, G. W. Yang, Y. C. Hong, *Catalysts* **2019**, *9*, 292–310.
- [295] R. H. Rad, V. Brüser, M. Schiorlin, R. Brandenburg, *Chem. Eng. J.* **2023**, *456*, 141072–141098.
- [296] M. Ostadi, E. Rytter, M. Hillestad, *Biomass Bioenergy* **2019**, *127*, 105282–105291.
- [297] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, T. Kolb, *ChemBioEng Rev.* **2020**, *7*, 150–158.
- [298] S. M. Chun, Y. C. Hong, D. H. Choi, *J. CO₂ Util.* **2017**, *19*, 221–229.
- [299] B. Hrycak, D. Czynkowski, M. Jasinski, M. Dors, J. Mizeraczyk, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2019**, *39*, 695–711.
- [300] K. U. J. Mizeraczyk, M. Jasinski, M. Dors, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **2014**, *8*, 89–97.
- [301] M. Rhandi, M. Tregaro, F. Druart, J. Deseure, M. Chatenet, *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 756–769.
- [302] L. S. Mark Barton, J. Stahley, A. Talakar, *Hydrocarbon Engineering* **2021**, <https://assets.siemens-energy.com/siemens/assets/api/uuid:d985fced-fb987e-4881-a4881b4889-4887cd4886d4887eac4863/se-he-august2021-challenges-hydrogen-compression-article.pdf>.
- [303] <https://www.neuman-esser.de>.
- [304] G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, V. Fierro, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2019**, *102*, 150–170.
- [305] L. Vermaak, H. W. J. P. Neomagus, D. G. Bessarabov, *Membranes* **2021**, *11*, 11–35.
- [306] W. Wiebe, T. von Unwerth, S. Schmitz, *Fuel Cells* **2020**, *20*, 362–369.
- [307] F. Barbir, H. Gorgun, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 359–365.
- [308] D. B. G. Venugopalan, E. Andrews, L. Briceno-Mena, J. Romagnoli, J. Flake, C. G. Arges, *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 1322–1329.
- [309] <https://hyethydrogen.com>.
- [310] K. Murdoch, R. Blanchard, S. Mukerjee, T. Stracensky, M. Sharma, R. Pavlicek, E. DeCastro, Z. Greenwood, *Closed Loop Hydrogen Recovery Enabled by Electrochemical Hydrogen Separation*, in *49th International Conference on Environmental Systems*, **2019**.
- [311] L. Schorer, S. Schmitz, A. Weber, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12708–12714.
- [312] M. Nordio, F. Rizzi, G. Manzolini, M. Mulder, L. Raymakers, M. V. Annaland, F. Gallucci, *Chem. Eng. J.* **2019**, *369*, 432–442.
- [313] J. X. Zou, N. Han, J. Y. Yan, Q. Feng, Y. J. Wang, Z. L. Zhao, J. T. Fan, L. Zeng, H. Li, H. J. Wang, *Electrochem. Energy Rev.* **2020**, *3*, 690–729.
- [314] M. Suermann, T. Kiupel, T. J. Schmidt, F. N. Buchi, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F1187–F1195.
- [315] G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, V. Fierro, *Energies* **2020**, *13*, 3145–3172.
- [316] I. T. Cousins, G. Goldenman, D. Herzke, R. Lohmann, M. Miller, C. A. Ng, S. Patton, M. Scheringer, X. Trier, L. Vierke, Z. Y. Wang, J. C. DeWitt, *Environ. Sci. Proc. Imp.* **2019**, *21*, 1803–1815.
- [317] G. H. X. Wu, L. Yu, X. Li, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 75–79.
- [318] Advent Technologies, <https://www.advent.energy/products-high-temperature-meas/>.
- [319] S. S. Araya, S. Thomas, A. Lotric, S. L. Sahlin, V. Liso, S. J. Andreasen, *Energies* **2021**, *14*, 2994–3012.
- [320] F. Huang, A. T. Pingitore, B. C. Benicewici, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 063504–063515.
- [321] G. Eisman, D. Share, C. Carlstrom, *Process intensification of hydrogen unit operations using an electrochemical device*, **2012**.
- [322] B. L. Kee, D. Curran, H. Y. Zhu, R. J. Braun, S. C. DeCaluwe, R. J. Kee, S. Ricote, *Membranes* **2019**, *9*, 77–91.
- [323] S. Mrusek, P. Preuster, K. Muller, A. Bosmann, P. Wasser-scheid, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 15624–15634.
- [324] B. Shen, S. Fackler, B. Bamdad, *Experimental Study to Characterize Performance of a Prototype Electrochemical Compressor*, Paper 2524 in *International Compressor Engineering Conference*, **2018**.
- [325] S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. G. Liang, X. H. Zhang, I. Takeuchi, H. I. Ji, S. M. Haile, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 202–210.
- [326] S. R. Wang, X. Hao, W. T. Zhan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 29881–29887.
- [327] E. J. F. Dickinson, G. Smith, *Membranes* **2020**, *10*, 310–363.
- [328] K. D. P. M. Bampaou, A. I. Papadopoulos, P. Seferlis, S. Voutetakis, *Chem. Eng. Trans.* **2018**, *70*, 1213–1218.
- [329] G. Sdanghi, J. Dillet, S. Didierjean, V. Fierro, G. Maranzana, *Operating heterogeneities in a PEM Electrochemical Hydrogen Compressor*, hal-02186747 in *8th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells*, **2019**.
- [330] R. Jinnouchi, K. Kudo, N. Kitano, Y. Morimoto, *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 767–776.
- [331] F. Arbabi, H. Montazeri, R. Abouatallah, R. Wang, A. Bazylak, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F3062–F3069.
- [332] A. Akolkar, J. Petrasch, *Transport Porous Med.* **2012**, *95*, 535–550.

- [333] W. Wu, F. M. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 15894–15906.
- [334] P. Sarkezi-Selsky, H. Schmies, A. Kube, A. Latz, T. Jahnke, *J. Power Sources* **2022**, *535*, 231381–231395.
- [335] T. Kadyk, D. Bruce, M. Eikerling, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38780–38794.
- [336] C. Lee, J. K. Lee, B. Zhao, K. F. Fahy, J. M. LaManna, E. Baltic, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, V. P. Schulz, A. Bazylak, *J. Power Sources* **2020**, *446*, 227312–227348.
- [337] K. H. Rho, Y. Na, T. Ha, D. K. Kim, *Membranes* **2020**, *10*, 441–456.
- [338] A. H. Rajkotwala, A. Panda, E. A. J. F. Peters, M. W. Baltussen, C. W. M. van der Geld, J. G. M. Kuerten, J. A. M. Kuipers, *Int. J. Multiphase Flow* **2019**, *120*, 103093–103108.
- [339] H. H. Liu, Q. J. Kang, C. R. Leonardi, S. Schmieschek, A. Narvaez, B. D. Jones, J. R. Williams, A. J. Valocchi, J. Harting, *Comput. Geosci.* **2016**, *20*, 777–805.
- [340] N. Kulyk, D. Berger, A. S. Smith, J. Harting, *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *256*, 107443–107453.
- [341] Y. L. Wang, H. K. Xu, Z. Zhang, H. Li, X. D. Wang, *Appl. Energy* **2022**, *320*, 119248–119262.
- [342] J. L. Yu, D. Froning, U. Reimer, W. Lehnert, *J. Power Sources* **2019**, *438*, 226975–226987.
- [343] C. V. Pham, D. Escalera-Lopez, K. Mayrhofer, S. Cherevko, S. Thiele, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101998–2102023.
- [344] F. Marangio, M. Santarelli, M. Cali, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1143–1158.
- [345] M. Persson, D. Mignard, D. Hogg, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 31396–31409.
- [346] M. A. Modestino, S. Haussener, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2015**, *6*, 13–34.
- [347] S. Haussener, C. X. Xiang, J. M. Spurgeon, S. Ardo, N. S. Lewis, A. Z. Weber, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9922–9935.
- [348] C. X. Xiang, A. Z. Weber, S. Ardo, A. Berger, Y. K. Chen, R. Coridan, K. T. Fountaine, S. Haussener, S. Hu, R. Liu, N. S. Lewis, M. A. Modestino, M. M. Shaner, M. R. Singh, J. C. Stevens, K. Sun, K. Walczak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12974–12988.
- [349] M. Roeb, M. Neises, J. P. Sack, P. Rietbrock, N. Monnerie, J. Dersch, M. Schmitz, C. Sattler, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4537–4545.
- [350] F. Angikath, F. Abdulrahman, M. Khandavilli, X. Y. Zhang, S. M. Sarathy, *Energy Fuels* **2021**, *35*, 14597–14609.
- [351] T. C. Farmer, E. W. McFarland, M. F. Doherty, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 14721–14731.
- [352] L. J. J. Catalan, E. Rezaei, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 2486–2503.
- [353] A. Hernández-Gómez, V. Ramirez, D. Guilbert, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 14625–14639.
- [354] V. M. Wheeler, R. Bader, P. B. Kreider, M. Hangi, S. Haussener, W. Lipinski, *Sol. Energy* **2017**, *156*, 149–168.
- [355] L. Zachert, M. Suermann, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 014504–014519.
- [356] D. Q. Zhao, Q. J. He, J. Yu, M. T. Guo, J. Fu, X. Li, M. Ni, *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 8687–8699.
- [357] C. Palmer, D. C. Upham, S. Smart, M. J. Gordon, H. Metiu, E. W. McFarland, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 83–89.

Manuskript erhalten: 20. Dezember 2022

Akzeptierte Fassung online: 13. Januar 2023

Endgültige Fassung online: 9. Mai 2023