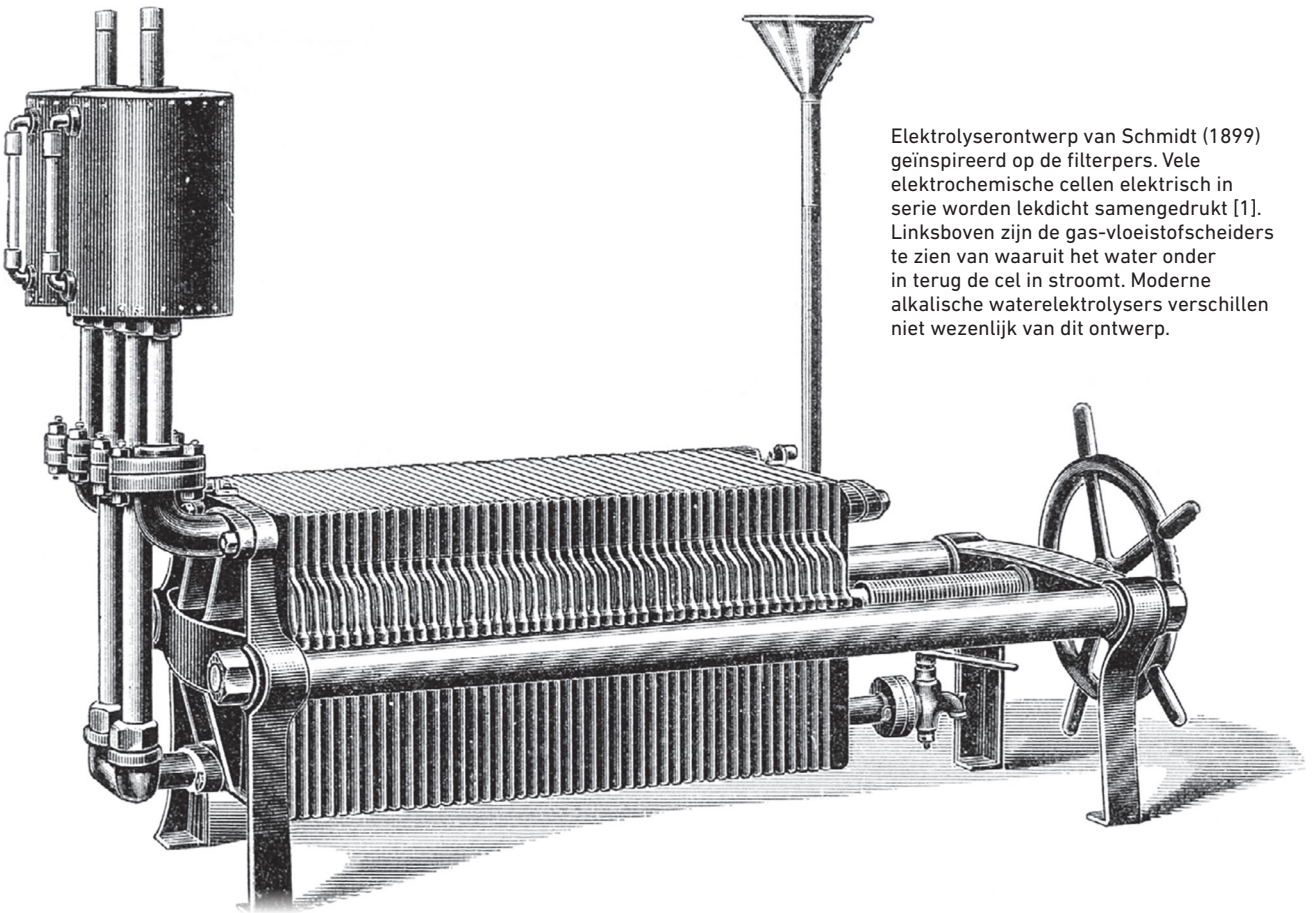


Productie van waterstof via elektrolyse



Elektrolyserontwerp van Schmidt (1899) geïnspireerd op de filterpers. Vele elektrochemische cellen elektrisch in serie worden lekdicht samengedrukt [1]. Linksboven zijn de gas-vloeistofscheiders te zien van waaruit het water onder in terug de cel in stroomt. Moderne alkalische waterelektrolyzers verschillen niet wezenlijk van dit ontwerp.

In dit artikel beschrijven we kort de geschiedenis van elektrolyse van water naar de duurzame brandstof waterstof en naar zuurstof, en vervolgens de uitdagingen voor de toekomst qua materialen, energie-efficiëntie en opschaling. Bij al deze uitdagingen speelt natuurkunde een grote rol. Verschillende fysische aspecten die de energie-efficiëntie bepalen komen voorbij, evenals enkele veelbelovende nieuwe elektrolyserontwerpen.

Een kleine geschiedenis van waterelektrolyse

De eerste personen die met behulp van elektriciteit water splitsten waren de Nederlanders Rudolf Deiman, een koopman, en zijn vriend en arts Adriaan Paets van Troostwijk in 1789 [1]. Twee gouddraadjes in water, aangesloten op een door frictie gedreven spanningsbron, leverden waterstof- en zuurstofbelletjes op die tot ontploffing werden gebracht. Waterelektrolyse is dus een Nederlandse ‘ontdekking’! Aan het begin van de twintigste eeuw werd waterelektrolyse op grote schaal ontwikkeld voor het maken van bijvoorbeeld kunstmest en explosieven, maar ook het vullen van zepelins.

Waterelektrolyse vond overwegend plaats nabij stuwmeren waar waterkrachtcentrales voor goedkope elektriciteit zorgden. Een belangrijk patent uit 1899 van Oscar Schmidt was geïnspireerd op een filterpersontwerp, waarbij individuele elektrochemische cellen in serie werden geschakeld zoals te zien in de openingsfiguur. Al in 1928 leverde Norsk Hydro, nu NEL, ongeveer 150 van dergelijke elektrolyzers op met een gecombineerde capaciteit van ongeveer 165 MW_{el}. [2]. Helaas is elektrolyse op dergelijke schaal in de jaren tachtig en negentig stapsgewijs gestopt, voornamelijk omdat waterstof uit stoomreforming van aardgas een veel goedkoper alternatief was geworden. Vanwege de grote hoeveelheid CO₂ die hierbij vrijkomt wekt grootschalige elektrolyse van water momenteel langzaam weer meer interesse. Zo is er recent in China een 150 MW elektrolyserfabriek opgeleverd, gevoed met duurzame elektriciteit uit een nabijgelegen zonnepark [3].

De fysica van elektrolyse

Oom een aantal beperkingen beter te begrijpen, gaan we graag wat dieper in op de fysische principes achter waterelektrolyse. We focussen op alkalische waterelektrolyse, industrieel de meest gebruikte techniek momenteel. Het splitsen van water in waterstof en zuurstof gaat via twee halfreacties op metalen elektroden, zoals afgebeeld

TRANSPORT

Voor een lage concentratie of deeltjesdichtheid c (m⁻³) van ionen K⁺ en OH⁻ geeft de Nernst-Planckvergelijking de ionenflux (m²s⁻¹) (zie [7] voor een analyse inclusief stroming)

$$\mathbf{N}_{\pm} = -D_{\pm} \left(\nabla c \pm \frac{ec}{k_B T} \nabla \phi \right). \quad (1)$$

Hier zijn D_+ en D_- de diffusiecoëfficiënten, k_B de Boltzmannconstante, T de temperatuur, e de elementaire lading, en ϕ de elektrische potentiaal. De K⁺-ionen nemen geen deel aan de elektrolyse reactie zodat zonder stroming $N_+ = 0$ en vergelijking (1) een Boltzmannverdeling geeft. Invullen hiervan in vergelijking (1) geeft een stroomdichtheid:

$$\mathbf{J} = -e\mathbf{N}_- = \kappa \nabla \phi = -2eD_- \nabla c. \quad (2)$$

De geleidbaarheid $\kappa = \frac{2D_- e^2}{k_B T} c$ (Ω⁻¹m⁻¹) neemt toe met de zoutconcentratie c ,

tot er in de praktijk een maximum optreedt. Vergelijkingen (1) en (2) laten zien dat diffusie en geleiding, respectievelijk evenredig met ∇c en $\nabla \phi$, evenveel bijdragen aan de stroom.

in figuur 1. Tussen deze elektroden zit een poreus diafragma met dusdanig kleine poriën dat gasbellen er niet of nauwelijks doorheen gaan. Dit voorkomt dat de waterstof- en zuurstofbellen samengaan tot een explosief mengsel. De zuurstof wordt meestal aan de lucht toegevoegd, goedkoop verkocht of opgeslagen voor de terugreactie in een gasturbine of brandstofcel.

Elektronen worden in de eerste halfreactie (rechts) gebruikt om water te splitsen in waterstof en hydroxide-ionen. Deze ionen zetten de elektrische stroomkring voort door het water, waar doorgaans kaliumhydroxide aan is toegevoegd voor extra geleiding. Dit maakt het water basisch (alkalisch), vandaar de naam alkalische waterelektrolyse. Aangekomen bij de locatie van de tweede halfreactie (links) wordt naast zuurstof en elektronen ook water gevormd.

Om water te splitsen is een gibbsvrije energie nodig van $-\Delta G = 237$ kJ per mol waterstof die door middel van elektrische arbeid verschaft kan worden door een potentiaal

$$U^0 = -\frac{\Delta G}{2eN_A} = 1,23 \text{ V} \quad (3)$$

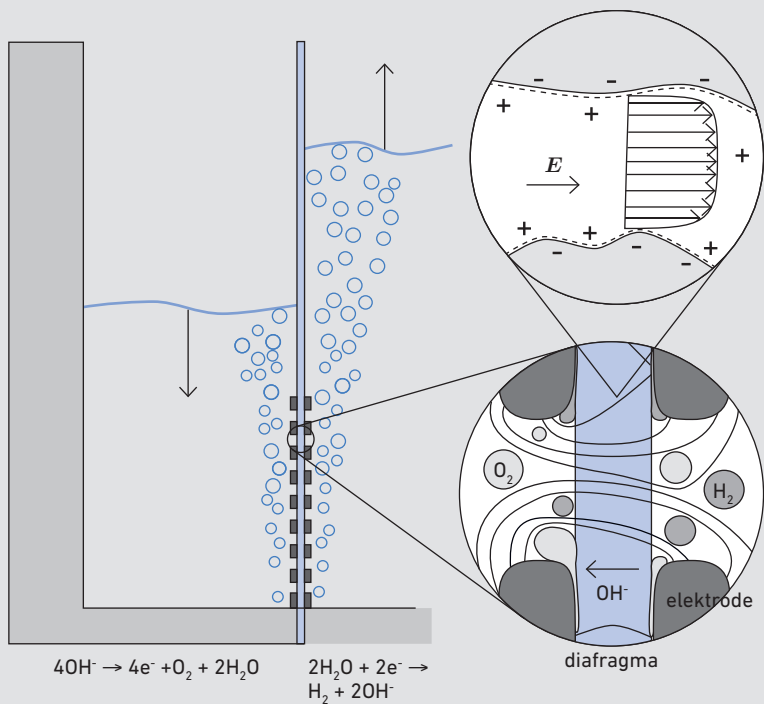
Met N_A het getal van Avogadro is $-2eN_A$ de benodigde elektronlading

per mol waterstof, zie figuur 1. Omdat er ook entropie ΔS gegenereerd wordt zal deze reactie endotherm verlopen. Bij de zogenaamde thermoneutrale potentiaal

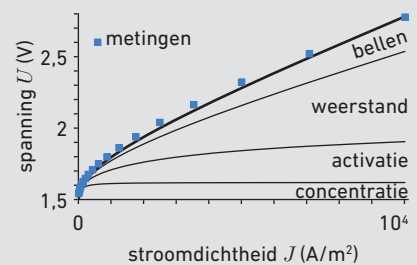
$$U_{tn} = -\frac{\Delta H}{2eN_A} = 1,48 \text{ V}$$

wordt voldoende warmte gegenereerd om de benodigde reactie-enthalpie $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 286$ kJ/mol te verschaffen. Dit is de maximale enthalpie die verkregen kan worden bij verbranding van waterstof, zodat de energie-efficiëntie verkregen wordt door 1,48 te delen door de gebruikte spanning. Elektrolyse bij een voltage van 1,48 V kan dan als 100% efficiënt beschouwd worden. Een lagere spanning zal tot sterke koeling leiden en meestal zeer weinig waterstofproductie.

Ondanks het, in figuur 1 links, geproduceerde water kan het waterniveau daar desondanks dalen, terwijl het waterniveau navenant stijgt aan de kant waar water wordt geconsumeerd [5]. Er blijkt een aanzienlijke vloeistofstroming mogelijk door het diafragma, ondanks de zeer kleine poriën van ongeveer 150 nanometer. Dit fenomeen, als een gevolg van het aanwezige elektrisch veld, wordt verder geïllustreerd in figuur 1. Dit elektrisch veld is nodig om de ionen te transporteren. Diffusie van



Figuur 1. Een elektrolysecel waarbij elektroden (donkergrijs), met gaten om de gasbellen door te laten, zo dicht mogelijk op een diafragma (lichtblauw) zijn geplaatst. Negatieve lading in het diafragma trekt een positieve tegenlading aan welke in het aanwezige elektrische veld E een elektro-osmotische stroming opwekt [4].



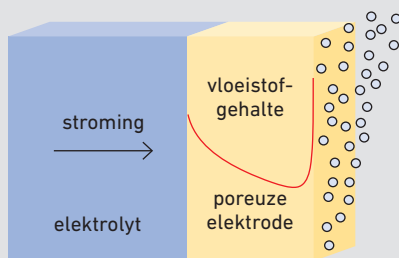
Figuur 2. Gemeten spanning en verliezen als functie van de stroomdichtheid.

ionen kan daarbij helpen, maar kan ten hoogste de helft van het benodigde transport verzorgen, zie het kader *Transport*. Een nadeel van diffusie als transportmechanisme is dat er een maximum concentratieverschil mogelijk is, wat een limiet stelt aan de maximale stroom van ionen. Deze limietstroom wordt bereikt wanneer alle ionen zich aan één kant van het diafragma bevinden (rechts in figuur 1). Aan de andere kant zijn dan geen hydroxide-ionen meer over, die daar wel benodigd zijn voor de reactie. Inderdaad lieten onze experimenten zien dat dit inderdaad precies zo optreedt [4, 5]. De limietstroom ligt gelukkig net boven momenteel gangbare gebruikte stroomsterktes. Ook vindt er typisch genoeg stofuitwisseling plaats tussen beide zijden van het diafragma om dit probleem in de praktijk te voorkomen. De gevonden stroming door het diafragma brengt ook opgelost zuurstof

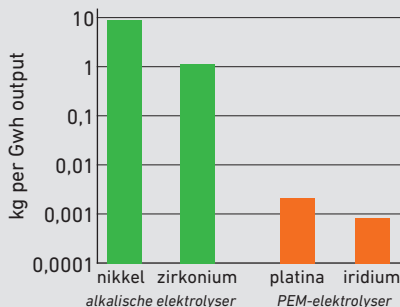
mee, dat zich kan vermengen met het geproduceerde waterstof. Ook zonder stroming, door diffusie, vindt deze uitwisseling plaats. Zo'n vier volumeprocent zuurstof in waterstof of andersom, geeft al een explosief mengsel. Vooral in het geval van elektrolyse aangedreven door zonne- of windenergie kan het zijn dat er regelmatig weinig waterstof wordt geproduceerd, bijvoorbeeld 's nachts of tijdens windstilte. In dit geval wordt de veiligheidsgrens eerder bereikt omdat er minder verdunning plaatsvindt van waterstof door zuurstof en andersom. Dit is daarmee een belangrijke limitering van alkalische elektrolyse bij fluctuerend energieaanbod. Een alternatief, proton exchange membrane (PEM) elektrolyse [6], maakt gebruik van een membraan dat specifiek protonen doorlaat en nauwelijks opgelost gas. Deze oplossing is momenteel echter iets kostbaarder en gebruikt zeldzamere materialen.

Energieverliezen

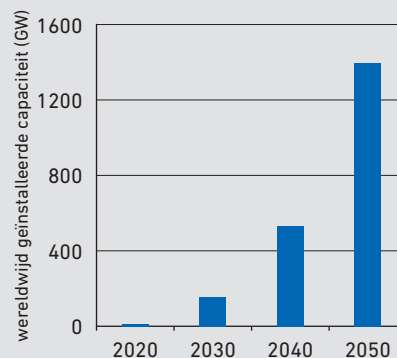
Helaas wordt meestal niet alle elektrische energie nuttig gebruikt voor de vorming van waterstof. Voor een commercieel interessante waterstofproductie is meestal een hogere spanning nodig dan de 1,48 V die tot 100% efficiëntie leidt, om de activeringsenergie van de reactie te verlagen. Zie ook het kader *Energieverliezen*. De benodigde spanning hangt sterk af van het reactieoppervlak, waardoor er zeer veel onderzoek plaatsvindt naar het vinden van geschikte katalysatormaterialen. Zie ook verderop in de sectie *Uitdagingen op materiaalgebied*. Een ander verlies treedt op als gevolg van de elektrische weerstand van het elektrolyt. Daarom is het van belang de afstand tussen de elektroden zo kort mogelijk te maken en worden deze vaak direct tegen het diafragma geplaatst, zoals in figuur 1. Vreemd genoeg bleek uit metingen dat in



Figuur 3. Het principe achter een bepaald type membraanloze elektrolyser waarbij een horizontale stroming door poreuze elektroden waterstofbellen afvoert. Een tegenovergestelde stroming transporteert zuurstofbellen de andere kant op zodat er ook zonder membraan of diafragma gasmenging voorkomen kan worden.



Figuur 4. Geschatte hoeveelheden van de benodigde metalen per hoeveelheid geproduceerde elektriciteit voor twee type elektrolyzers [9].



Figuur 5. De ontwikkeling van het totaal geïnstalleerde vermogen aan elektrolyzers volgens het duurzame-ontwikkelingsscenario van het International Energy Agency [9].

sommige gevallen het verder uit elkaar plaatsen van de elektroden kan leiden tot een lagere weerstand [7]. De verklaring is dat niet-geleidende gasbellen de weerstand significant verhogen, zie figuren 1 en 2. Het creëren van een kleine afstand tussen de elektrode en het diafragma maakt dat gasbellen gemakkelijker ontsnappen, wat de weerstand verlaagt.

Een veelbelovend alternatief om deze elektrische weerstand te minimaliseren is elektrolyse zonder diafragma of membraan. Een van de opties is om met verticale stroming de bellen snel naar boven af te voeren naar twee aparte kanalen voor zuurstof en waterstof [9]. Een andere optie is om de stroming horizontaal door poreuze elektroden te laten stromen, waarbij het gas naar buiten wordt afgevoerd, zie figuur 3 en [8].

De oplosbaarheid van waterstof en zuurstof is zeer laag, waardoor ondanks de vorming van veel bellen een sterke supersaturatie van opgeloste gassen ontstaat. Dit leidt tot het aanzienlijke energieverlies aangeduid als 'concentratie' in figuur 2. Een manier om dit te voorkomen is het gebruik van een hydrofoob poreus materiaal dat zich vult met gas en dit kan afvoeren. Door deze laag zeer dicht bij het reactieoppervlak te plaatsen kan

het opgeloste gas middels diffusie de gasfase bereiken zonder noemenswaardige supersaturatie en belvorming. Een probleem is dan nog wel om water bij het reactieoppervlak te krijgen. Hier is een slimme oplossing voor gevonden: het water kan door capillaire werking aangevoerd worden via het diafragma. Met deze aanpak is zeer recent [11] een commercieel interessante stroomdichtheid ($0,3 \text{ A/cm}^2$) bereikt bij een spanning van 1,48 V. Daarmee is de energie-efficiëntie dus 100%! Omdat er bij dit voltage netto geen warmte wordt geproduceerd, is koeling niet nodig. Zonder pompen, warmtewisselaars en gas-vloeistofscheiders, heeft dit veelbelovende ontwerp de potentie tot verdere grote kostenbesparingen.

Uitdagingen op materiaalgebied

Het International Energy Agency (IEA) heeft vorig jaar een tamelijk alarmerend rapport geschreven over de rol van kritieke materialen in de energietransitie [4]. De boodschap is dat er veel beter moet worden nagedacht over de beschikbaarheid van een groot aantal metalen die nodig zijn voor de energietransitie, zoals koper voor leidingen, en lithium en kobalt voor batterijen. Nikkel is een

metaal dat in grote hoeveelheden in zowel batterijen als in alkalische elektrolyzers wordt toegepast. Ook de beschikbaarheid van dit metaal kan daarom in de toekomst een probleem worden. Ook PEM-elektrolyzers maken gebruik van kritieke materialen, met name van iridium en platina. PEM-elektrolyzers gebruiken deze metalen weliswaar in veel kleinere hoeveelheden dan nikkel in de alkalische elektrolyzers (zie figuur 4), maar deze metalen zijn ook veel schaarser. Dit kan daarom een serieus probleem vormen bij het opschalen van PEM-elektrolyse. Er worden daarom mogelijkheden onderzocht om de benodigde hoeveelheid kritieke materialen zoals platina sterk te verminderen, bijvoorbeeld via atoomlaagdepositie (ALD), een techniek voor nanostructurering die momenteel vooral in de halfgeleiderindustrie wordt gebruikt. Daarnaast is het van groot belang om de gebruikte materialen te stabiliseren, zodat het verlies van materiaal tijdens operatie wordt geminimaliseerd. Tot slot moet er bij het ontwerp van elektrolyzers meer aandacht worden besteed aan de demontage aan het einde van de levensduur, zodat de kritieke materialen makkelijker kunnen worden teruggewonnen om circulariteit te verhogen.

ENERGIEVERLIEZEN

De voor elektrolyse benodigde spanning U gedraagt zich als een serieschakeling met verschillende elementen

$$U \approx U_{oc} + U_a + IR, \quad (4)$$

met U_{oc} de opencircuitspanning, te meten direct nadat de stroom wordt uitgeschakeld. Deze wordt gegeven door de wet van Nernst, met machten gegeven door de reacties in figuur 1

$$U_{oc} = U^0 + \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{c_{H_2}^{1/2} c_{O_2}^{1/4}}{c_{H_2O}} \right). \quad (5)$$

Een verhoogde concentratie van opgeloste productgassen c_{H_2} en c_{O_2} , mits gevormd in een niet-snelheidsbepalende stap, verhogen dus direct de benodigde spanning. Dit is weergegeven met 'concentratie' in figuur 2.

De 'activerings-overpotentiaal' U_a voor de linker reactie in figuur 1 wordt gegeven door de Tafelvergelijking

$$J = J_0 \frac{c}{c_0} e^{\frac{\alpha e U_a}{k_B T}}. \quad (6)$$

Dit lijkt de vergelijking van Arrhenius, echter met negatieve activeringsenergie $-\alpha e U_a$, waarbij α typisch tussen 0 en 1 ligt. De gunstige exponentiële invloed van de spanning op de reactiesnelheid maakt dat elektrochemische reacties vaak al bij kamertemperatuur en druk snel kunnen verlopen. De evenredigheid met de OH⁻-concentratie c in vergelijking (5) maakt dat wanneer OH⁻ lokaal opdraakt, U_a en daarmee de benodigde spanning omhoog schiet [4,5,7].

De ohmse spanningsval $\Delta\phi = IR = J/l\kappa$ wordt verkregen door integreren van vergelijking (2) over een afstand l . De effectieve afstand l kan vele malen hoger zijn dan de kortste afstand tussen beide elektroden [7], ten gevolge van omwegen en vernauwingen door poriën in het diafragma en de aanwezigheid van gasbellen, zie figuur 1.

Opschaling

Een typische industriële elektrolyser heeft momenteel een capaciteit van een aantal megawatt; 1 MW vermogen komt overeen met een productie van rond 20 kg waterstof per uur. Er zijn internationaal veel plannen om grotere faciliteiten te realiseren met vele van dergelijke elektrolyzers, waardoor het totaal geïnstalleerde vermogen de komende jaren naar verwachting sterk zal stijgen (zie figuur 5). Ook in Nederland zijn er al plannen om de komende tien jaar een aantal elektrolysefabrieken te bouwen met een capaciteit van enkele honderden megawatt per stuk. Bedenk hierbij dat het vervangen van het gehele verbruik van diesel in Nederland door waterstof al rond 10 GW aan capaciteit zou vragen! Een uitdaging is dat dit tot grote extra elektriciteitsvraag leidt. Waterstof kan echter ook meer duurzame elektriciteit mogelijk maken door als opslagmedium te dienen. Door

waterstof te maken ten tijde van een overschot, en het om te zetten in elektriciteit ten tijde van schaarste kan het als buffer dienen. Er zijn ook nog de nodig technische uitdagingen. Hoe kunnen we om kosten te besparen de elektrolysecellen zo groot mogelijk maken, en er zo veel mogelijk in serie zetten? Hoe om te gaan met de dreigende schaarste aan materialen die we eerder besproken? Hoe kunnen we de veiligheid waarborgen van zulke grote apparaten die forse hoeveelheden waterstof en zuurstof bevatten? Daarnaast is voor bijvoorbeeld toepassing in de luchtvaart het nog geen uitgemaakte zaak of waterstof gebruikt zal worden in brandstofcellen, of in lichtere verbrandingsmotoren. Verder is het een uitdaging om bij een fluctuerend elektriciteitsaanbod een zo efficiënt mogelijke operatie van elektrolyzers te bereiken. Momenteel lopen wereldwijd op deze aspecten diverse onderzoeksprojec-

ten om grootschalige productie van waterstof uit duurzame elektriciteit mogelijk te maken.

Willem Haverkort studeerde technische natuurkunde aan de TUD en is daar nu universitair docent aan de afdeling Process & Energy. Na promotieonderzoek in de numerieke fusiefysica bij CWI/DIFFER werkte hij een aantal jaar als onderzoeker *fluid flow & reactor engineering* bij Shell Amsterdam. Sinds 2017 doet hij onderzoek aan fysische transportaspecten van elektrochemische energieopslag, en in het bijzonder waterelektrolyse. j.w.haverkort@tudelft.nl

Ruud van Ommen studeerde en promoveerde aan de TUD en is daar nu hoogleraar Chemical Engineering en directeur van het e-Refinery Institute. Zijn onderzoek richt zich op het ontwikkelen van nieuwe chemische reactoren, onder andere voor de energietransitie, en het schaalbaar produceren van nanogestructureerde materialen. j.r.vanommen@tudelft.nl

REFERENTIES

- 1 V. Engelhardt, *Die elektrolyse des wassers : ihre durchführung und anwendung* (Ser. Monographien über angewandte elektrochemie, bd. 1) s.n., 1902.
- 2 T. Smolinka et al., *The history of water electrolysis from its beginnings to the present*, *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, 83-164 (2022).
- 3 DeepResource, *150 MW Green Electrolyser Plant in China Operational*, DeepResource, (2022), <https://deepresource.wordpress.com/2022/02/03/150-mw-green-electrolyser-plant-in-china-operational/>. [Geopend 11 3 2022].
- 4 J. W. Haverkort en H. Rajaei, *Electro-osmotic flow and the limiting current in alkaline water electrolysis*, *Journal of Power Sources Advances* 6, 100034 (2020).
- 5 J. W. Haverkort, *Modeling and experiments of binary electrolytes in the presence of diffusion, migration, and electro-osmotic flow*, *Physical Review Applied* 14-4, 044047 (2020).
- 6 S. Shiva Kumar en V. Himabindu, *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review*, *Materials Science for Energy Technologies* 2-3, 442-454 (2019).
- 7 J. W. Haverkort en H. Rajaei, *Voltage losses in zero-gap alkaline water electrolysis*, *Journal of Power Sources* 497, 229864 (2021).
- 8 H. Rajaei et al. *Design of membraneless gas-evolving flow-through porous electrodes*, *Journal of Power Sources*, 491, 229364 (2021).
- 9 I. E. A. (IEA), *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*, *World Energy Outlook*, <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>, Paris (2021).
- 10 R. De Levie, *The electrolysis of water*, *Journal of Electro-analytical Chemistry* 467-1, 92-93 (1999).
- 11 X. Pang et al., *Framework for evaluating the performance limits of membraneless electrolyzers*, *Energy & Environmental Science* 13-10, 3663-3678 (2020).
- 12 A. Hodges et al., *A high-performance capillary-fed electrolysis (CFE) cell promises more cost-competitive renewable hydrogen*, *Nature Communications* (2022).