



Productie van Waterstof via Elektrolyse

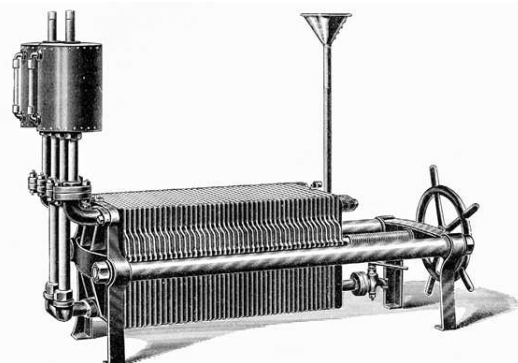
Willem Haverkort

Assistant Professor -Tenure Track- at Process & Energy TU Delft

In dit artikel wordt kort de geschiedenis van elektrolyse beschreven om vervolgens de uitdagingen voor de toekomst qua materialen, energie-efficiëntie, en opschaling te bespreken. Bij al deze uitdagingen speelt natuurkunde een grote rol. Verschillende fysische aspecten die de energie-efficiëntie komen voorbij, evenals enkele veelbelovende nieuwe elektrolyser-ontwerpen.

Een kleine geschiedenis van waterelektrolyse

De eerste personen die water splitsen waren de Nederlanders Rudolf Deiman, een koopman, en zijn vriend en arts Adriaan Paets van Troostwijk in 1789. 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 'uitvinding'! Aan het begin van de twintigste eeuw werd waterelektrolyse op grote schaal ontwikkeld voor bijvoorbeeld kunstmest, explosieven, maar ook het vullen van zeppelins.



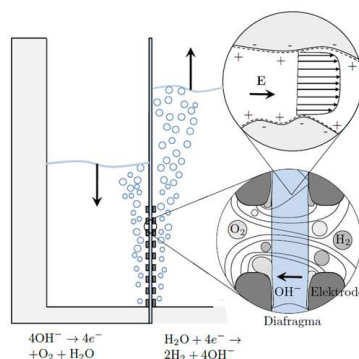
Figuur 1. Ontwerp van Schmidt (1899) geïnspireerd op de filterpers.

Waterelektrolyse vond overwegend plaats nabij stuwmeren waar waterkrachtcentrales voor goedkope elektriciteit zorgden. Een belangrijk patent uit 1899 van dr. Oscar Schmidt was geïnspireerd op een filterpers ontwerp, waarbij individuele elektrochemische cellen in serie werden geschakeld zoals te zien in Figuur 1. Al in 1928 leverde Norsk Hydro, nu NEL, ongeveer 150 van dergelijke elektrolyzers op met een gecombineerde capaciteit van ongeveer 165 MW_{el}.

Helaas is elektrolyse op dergelijke schaal in de jaren tachtig en negentig langzaam gestopt, voornamelijk omdat waterstof uit stoomreforming van aardgas een veel goedkoper alternatief was geworden. Vanwege de grote hoeveelheid CO₂ die hierbij vrijkomt trekt groot-schalige elektrolyse momenteel langzaam weer meer interesse.

De fysica van elektrolyse

We gaan hier graag wat dieper in op de fysische principes achter elektrolyse, om een aantal beperkingen beter te begrijpen. We zullen daarbij focussen op alkaline-water-elektrolyse, welke industrieel het meest wordt gebruikt. Het splitsen van water in waterstof en zuurstof gaat middels twee halfreacties op metalen elektroden, zoals te zien in Figuur 2. 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.



Figuur 2. Een elektrolysecel waarbij elektroden (donkergrij), met gaten om de gasbellen door te laten, zo dicht mogelijk op een diafragma (lichtblauw) zijn geplaatst.

Elektronen worden in de eerste halfreactie (rechts) gebruikt om water te splitsen in waterstof en hydroxide. 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 alkaline-water-elektrolyse. Aangekomen bij de locatie van de tweede halfreactie (links) wordt gek genoeg naast



zuurstof en elektronen ook water gevormd. Uiteraard wel minder dan er in de eerste halfreactie wordt verbruikt.

Nog vreemder, bij een experiment zagen we het water-niveau daar desondanks dalen, terwijl het waterniveau navenant steeg aan de kant waar water werd geconsumeerd. Er bleek een niet te verwaarlozen vloeistofstroming mogelijk door het diafragma, ondanks de zeer kleine poriën van ongeveer 150 nanometer. Dit opmerkelijke fenomeen, als een gevolg van het aanwezige elektrisch veld, wordt verder geïllustreerd in Figuur 2.

Dit elektrisch veld is nodig om de ionen te transporteren. Diffusie van ionen kan daarbij helpen, maar kan ten meeste 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. Deze limietstroom wordt bereikt wanneer alle ionen zich aan één kant van het diafragma bevinden (rechts in Figuur 2). Aan de andere kant zijn dan geen hydroxide-ionen meer over, welke daar wel benodigd zijn voor de reactie. Inderdaad lieten onze experimenten zien dat dit inderdaad precies zo optreedt. 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 twee volumepercent zuurstof in waterstof of andersom, geeft al een explosief mengsel. Vooral in het geval van zonne- of windenergie-aangedreven elektrolyse kan het zijn dat er regelmatig weinig waterstof wordt geproduceerd, bijvoorbeeld 's nachts of tijdens windstilte. In dit geval wordt de veiligheidsgrens eerder bereikt

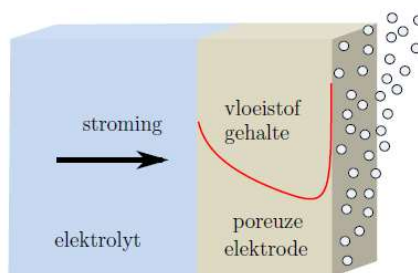
omdat er minder verdunning plaatsvindt. Dit is daarmee een belangrijke limitering van alkaline-elektrolyse bij fluctuerend energie-aanbod; PEM-elektrolyse heeft hier minder last van omdat membranen nauwelijks opgelost gas doorlaten.

Energieverliezen

Om te begrijpen waar de voornaamste energie verliezen vandaan komen zullen we eerst de thermodynamica en vervolgens de kinetiek van elektrolyse kort beschrijven. Om water te splitsen is een Gibbs vrije energie nodig van $-ΔG = 237$ kJ per mol waterstof die middels elektrische arbeid verschaft kan worden door een potentiaal

$$U^0 = -\frac{\Delta G}{2eN_A} = 1.23 \text{ V}$$

Met N_A het getal van Avogadro is $-2eN_A$ de benodigde elektronlading per mol waterstof, zie Figuur 2. 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 elektrolyse bij een voltage van 1.48 V als 100% efficiënt beschouwd kan worden. Een nóg lagere spanning zal tot sterke koeling leiden en meestal zeer weinig waterstofproductie.



Figuur 3. Het principe achter een bepaald type membraanloze elektrolyser waarbij een horizontale stroming door poreuze elektroden waterstofbellen afvoert.

Transport Voor een lage concentratie of deeltjesdichtheid c [m^{-3}] van ionen K^+ en OH^- geeft de Nernst-Planck vergelijking de ionenflux [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$] (zie [5] voor een analyse inclusief stroming)

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

Hier zijn D_+ en D_- de diffusiecoëfficiënten, k_B de Boltzmann-constante, 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 Boltzmann verdeling geeft. Invullen hiervan in vergelijking (1) geeft een stroomdichtheid:

$$J = -eN_- = \kappa \nabla \phi = -2eD_- \nabla c. \quad (2)$$

De geleidbaarheid $\kappa = \frac{2D_-e^2}{k_B T} c$ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] neemt toe met de zoutconcentratie c , tot er in de praktijk een maximum optreedt. Vergelijking (1) en (2) laten zien dat diffusie en geleiding, respectievelijk evenredig met ∇c en $\nabla \phi$, evenveel bijdragen aan de stroom.



Energieverliezen De voor elektrolyse benodigde spanning U volgt uit een serieschakeling met verschillende elementen

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

met U_{oc} de open-circuit-spanning, te meten direct nadat de stroom wordt uitgeschakeld. Deze wordt gegeven door de wet van Nernst, met machten gegeven door de reacties in Figuur 2

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

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 4.

De 'activerings-overpotentiaal' U_a voor de linker reactie in Figuur 2 wordt gegeven door de Tafel-vergelijking

$$J = J_0 \frac{c}{c_0} e^{-\frac{aeU_a}{k_B T}} \quad (6)$$

Dit lijkt de vergelijking van Arrhenius, echter met negatieve activeringsenergie $-aeU_a$, waarbij a 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 [6] [4] [5].

De ohmse spanningsval $\Delta\phi = IR = JI/\kappa$ 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 [6], ten gevolge van omwegen en vernauwingen door poriën in het diafragma en de aanwezigheid van gasbellen, zie Figuur 2.

Voor een commercieel interessante waterstofproductie is echter meestal een aanzienlijk hogere spanning nodig om de activeringsenergie van de reactie te verlagen. Zie ook de omkaderde sectie Energieverliezen. De benodigde spanning hangt sterk af van het reactieoppervlak, waardoor er zeer veel onderzoek plaats vindt naar het vinden van geschikte katalysatormaterialen.

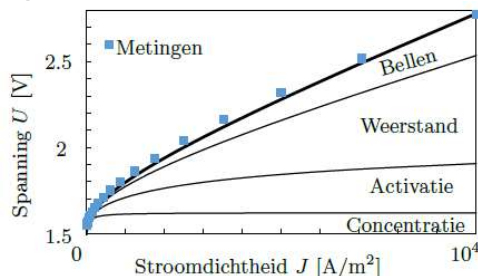
Een ander verlies treedt op als gevolg van de elektrische weerstand van het elektrolyt. Daarom is het van belang de afstand tussen de elektroden zo kort mogelijk te maken en worden deze vaak direct tegen het diafragma geplaatst, zoals in Figuur 2. Vreemd genoeg bleek uit metingen dat in sommige gevallen het verder uit elkaar plaatsen van de elektroden kan leiden tot een lagere weerstand. De verklaring is dat niet-geleidende gasbellen de weerstand significant verhogen, zie Figuur 2 en Figuur 4. 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 de 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. Een andere optie is om de stroming horizontaal door poreuze elektroden te laten stromen, waarbij het gas naar buiten wordt afgevoerd, zie Figuur 3.

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 een aanzienlijk energieverlies, zie "concentratie" in Figuur 4.

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 dichtbij het reactieoppervlak te plaatsen kan het opgelost 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 een commercieel interessante stroomdichtheid (0.3 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-vloeistof-scheiders, heeft dit veelbelovende ontwerp de potentie tot verdere grote kostenbesparingen in de productie van groene waterstof.



Figuur 4 Gemeten spanning en verliezen als functie van de stroomdichtheid.