Wasserelektrolyse

2

Die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie in Form von Wasserstoff, die Wasserelektrolyse, kann als die erste Stufe der PtM-Prozesskette angesehen werden. Abb. 2.1 zeigt ein typisches Schema der Wasserelektrolyse-Systeme. Ein System besteht hauptsächlich aus einem Elektrolyse-Zellstapel, einem Ionenaustauscher, H_2- und O_2-Separatoren und einem Stromrichter (Smolinka 2009). Mehrere Zellen werden aufgrund der niedrigen Zellspannung in Reihe gestapelt. Jede Zelle besteht wiederum aus einer Kathode, einer Anode und einem Elektrolyten dazwischen.

Die meistdiskutierten Zelltechnologien sind die alkalische Elektrolyse (alkaline electrolysis: AEL), die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (polymer electrolyte membrane electrolysis: PEMEL) und die Festoxid-Elektrolyse (solid oxide electrolysis: SOEL). Die ersten beiden Typen werden als Niedertemperatur-Elektrolysezellen kategorisiert (Wendt und Vogel 2014), da sie bei Temperaturen unter 100 °C betrieben werden. Der dritte Typ wird als Hochtemperatur-Elektrolysezelle kategorisiert; die Zelle wird bei Temperaturen bis 1000 °C betrieben (Millet und Grigoriev 2013). In diesem Abschnitt werden zunächst Grundlagen der Wasserelektrolyse veranschaulicht. Die drei Elektrolysetechnologien werden dann angegangen und verglichen.

2.1 Grundlagen

Die Reaktionsgleichung der Wasserelektrolyse kann wie folgt dargestellt werden:

$$H_2O \rightarrow H_2 + 0{,}5O_2 \tag{2.1}$$

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2017

K. Ghaib, *Das Power-to-Methane-Konzept,* essentials,
https://doi.org/10.1007/978-3-658-19726-1_2

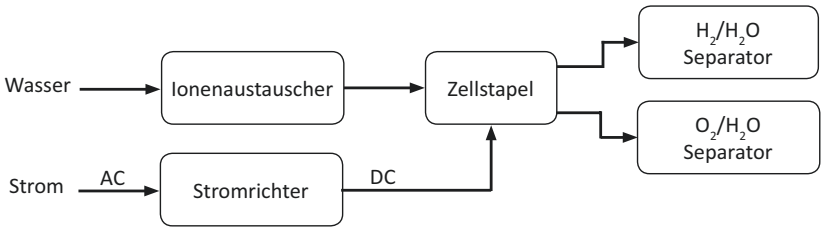


Abb. 2.1 Typisches Schema der Wasserelektrolyse-Systeme

Nach dem Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse (Revankar und Majumdar 2014) ist die Beziehung zwischen der an einer Kathode erzeugten Masse von Wasserstoff (m_{H_2}) und der durch die Kathode passierten elektrischen Ladung (Q) wie folgt:

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2} Q}{zF} \tag{2.2}$$

wobei M_{H_2} die Molmasse von Wasserstoff ist, z die Anzahl der an der elektrochemischen Reaktion (Gl. 2.1) beteiligten Elektronen und F die Faraday-Konstante.

Die zur Wasserzersetzung thermodynamisch maximale benötigte Zellspannung (thermoneutrale Zellspannung [V_{tn}]) ist proportional zur Wasserzersetzungsenthalpie (ΔH_R) (Leroy et al. 1980):

$$V_{tn} = \frac{\Delta H_R}{zF} \tag{2.3}$$

Die Teilchenzahl nimmt bei der Wasserelektrolyse ab. Das heißt, die Entropieänderung der Wasserelektrolyse ist positiv, was wiederum bedeutet, dass ein Teil der benötigten Energie für die Wasserzersetzung als thermische Energie aufgebracht werden kann. Die maximale Wärmemenge entspricht dem Produkt der Entropieänderung der Reaktion (ΔS_R) und der absoluten Temperatur (T_K).

Nach dem zweiten Satz der Thermodynamik ist (Atkins und Paula 2006):

$$\Delta H_R - T_K \Delta S_R = \Delta G_R \tag{2.4}$$

wobei ΔG_R die Gibbs-Energie der Wasserzersetzungsreaktion ist.

Die Gibbs-Energie ist proportional zur minimalen Zellspannung (reversible Zellspannung [V_r]), die benötigt wird, um Wasser elektrolytisch zu zersetzen (Dale et al. 2008):

$$V_r = \frac{\Delta G_R}{zF} \tag{2.5}$$

Abb. 2.2a zeigt die Temperaturabhängigkeit von V_{tn} und V_r bei 1 bar. Die abrupten Änderungen von V_{tn} und V_r bei etwa 100 °C sind auf die Änderung des H_2O-Zustandes von Flüssigkeit zu Dampf zurückzuführen. Wenn $V < V_r$, wobei V die an die Elektrolysezelle angelegte Spannung ist, kann keine Spaltung von H_2O auftreten. Wenn $V_r \leq V < V_{tn}$, ist die Elektrolyse von H_2O durch Zugabe von Wärme möglich. Wenn $V_{tn} \leq V$, erfolgt die Wasserelektrolyse bei konstanter Temperatur ($V_{tn} = V$) bzw. unter Wärmeabfuhr ($V_{tn} < V$).

In der Praxis ist die Spannung einer Elektrolysezelle deutlich höher als die reversible Zellspannung. Dies liegt zum einen an der Überspannung zwischen der Anode und Kathode, die aufgrund von Elektronendurchtrittshemmungen der elektrochemischen Reaktionen zustande kommt (Jeremiasse et al. 2009). Zum anderen ruft der Ohmsche Widerstand der Zelle (Elektrolyte, Separator und Elektroden) einen weiteren Spannungsverlust hervor (Marangio et al. 2009). Somit setzt sich die reale Zellspannung aus der Summe der reversiblen Zellspannung, des ohmschen Spannungsverlusts und der Überspannung zwischen der Anode und Kathode zusammen.

Ein wichtiges technisches Bewertungskriterium für die Wasserelektrolyse ist die Strom-zu-H_2-Effizienz. Diese kann als das Verhältnis der reversiblen bzw. thermoneutralen Zellspannung zur realen Zellspannung berechnet werden. Wird der erzeugte Wasserstoff in einer nachgeschalteten Anwendung zur Erzeugung elektrischer Energie verwertet, z. B. durch Umwandlung in einer Brennstoffzelle, wird die reversible Zellspannung genutzt. Wird der Energieträger zum anderen Energieträger wie z. B. im PtM-Verfahren umgewandelt, wird die thermoneutrale

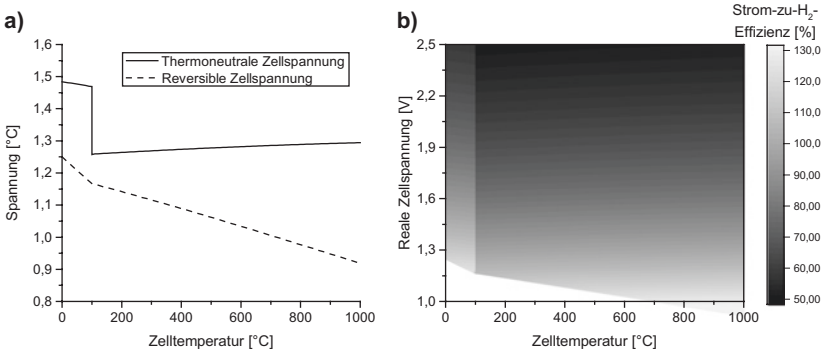


Abb. 2.2 **a** Thermoneutrale und reversible Zellspannungen der H_2O-Elektrolyse als Funktionen der Temperatur bei 1 bar; **b** Strom-zu-H_2-Effizienz bei der H_2O-Elektrolyse als Funktion der Temperatur und der realen Zellspannung bei 1 bar

Spannung genutzt. Abb. 2.2b zeigt die Strom-zu-H_2-Effizienz bezogen auf die thermoneutrale Zellspannung als Funktion der realen Zellspannung und Temperatur bei 1 bar. Man kann sehen, dass die Effizienz 100 % überschreiten kann. Dies kann erfolgen, wenn die reale Zellspannung zwischen der reversiblen und thermoneutralen Zellspannung liegt.

2.2 Zelltechnik

2.2.1 AEL

In einer AEL-Zelle (Abb. 2.3) werden zwei Elektroden (z. B. Stahl für die Kathode und Nickel für die Anode) in eine wässrige alkalische Lösung eingetaucht und durch eine Membran (z. B. Zirfon Perl) getrennt. Wässrige Lösungen von Kalium- oder Natriumhydroxid (KOH_{aq} oder $NaOH_{aq}$) werden typischerweise verwendet. Die Wahl fällt häufig auf KOH_{aq}, weil diese eine bessere elektrische Leitfähigkeit als $NaOH_{aq}$ gleicher Konzentration besitzt und weil die Korrosionsbeständigkeit von Stahl und Nickel in KOH_{aq} besser als in $NaOH_{aq}$ ist (Darken und Meier 1942; Gilliam et al. 2007). Die Konzentration von KOH liegt üblicherweise im Bereich von 30–40 Gew-%, um eine hohe elektrische

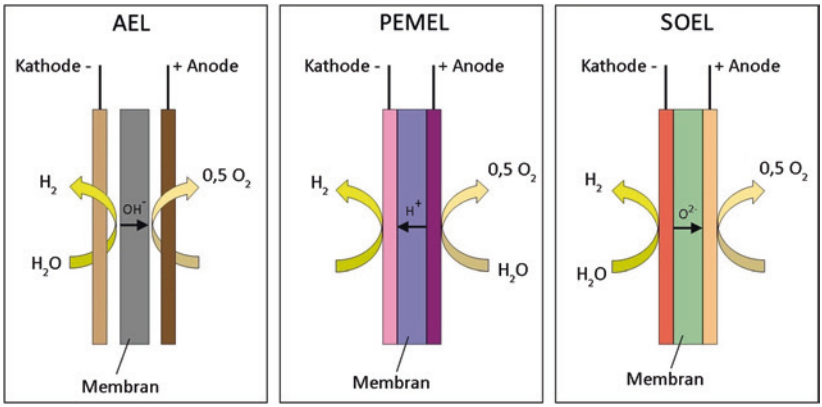


Abb. 2.3 Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der AEL-, PEMEL- und SOEL-Zelle

Leitfähigkeit zu erreichen (Wendt und Vogel 2014). Im letzten Jahrzehnt wurden mehrere Studien zur Intensivierung des AEL-Verfahrens durch die Zugabe von aktivierenden Verbindungen in die Elektrolyte veröffentlicht (Kaninski et al. 2004; Tasic et al. 2011; Nikolic et al. 2010; Stojic et al. 2003; Maksic et al. 2011). Z. B. berichteten Stojic et al. (Stojic et al. 2003), dass sie den Strombedarf für die Wasserelektrolyse bis zu 10 % durch die Zugabe von $[Co(C_2H_8N_2)_3]Cl_3$ und $[Co(C_3H_{10}N_2)_3]Cl_3$ in eine KOH-Lösung reduzieren konnten.

Während des Elektrolyseprozesses werden Hydroxidionen an der Anode zu Sauerstoff und Wasser wie folgt oxidiert (Zeng und Zhang 2010):

$$2OH^- \rightarrow 0{,}5O_2 + H_2O + 2e^- \tag{2.6}$$

Angetrieben von einer Stromquelle fließen die Elektronen durch einen externen Kreislauf zur Kathode, wo sie mit Wasser zu Wasserstoff und Hydroxidionen reagieren (Xu und Wang 2017):

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{2.7}$$

Die gebildeten Hydroxidionen durchqueren dann die Membran zu der Anodenseite angetrieben von den Konzentrationsgradienten und ersetzen die umgesetzten Anionen.

2.2.2 PEMEL

Im Gegensatz zu AEL ermöglicht PEMEL die Wasserstoffproduktion aus reinem Wasser. In einer PEMEL-Zelle (Abb. 2.3) wird Wasser auf der Anodenseite zugeführt, wo es in Protonen und Sauerstoff gespalten wird (Gl. 2.8). Die Protonen werden durch eine Membran auf die Kathodenseite transportiert und kombinieren dort mit Elektronen Wasserstoff (Gl. 2.9), während Sauerstoff bei dem Wasser zurückbleibt (Paidar et al. 2016). Bei der Herstellung von PEMEL-Zellen werden die Elektroden gegen eine Membran (z. B. Nafion) gedrückt, die ionische Leitfähigkeit und elektronische Isolation aufweist, und bilden die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (Xu und Scott 2010). Diese Konstruktion ermöglicht einen kurzen Abstand zwischen den Elektroden und verhindert die Bildung von Gasblasen zwischen der Elektrode und der Membran, wodurch die Ohmschen Spannungsverluste minimiert werden. Die Katalysatorschichten auf den Elektroden

basieren auf Edelmetallen wie Platin und Iridium. Der Einsatz von Edelmetallen bzw. deren Oxiden ist notwendig wegen des in der PEMEL verwendeten sauren, protonenleitenden Ionomeren (Elektrolyt) und des hohen Anodenpotentials.

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 0{,}5O_2 + 2e^- \tag{2.8}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{2.9}$$

2.2.3 SOEL

Die reversible Zellspannung der Wasserelektrolyse nimmt mit steigender Temperatur ab. Z. B. beträgt sie 1,18 V bei 80 °C und 0,95 V bei 900 °C (Abb. 2.2a). Neben dem thermodynamischen Vorteil zeichnet sich die SOEL durch relativ schnelle Kinetik aus. Diese Vorteile machen die SOEL zu einer vielversprechenden Technologie. Bei dem Einsatz in PtM kann die benötigte Wärmemenge für die Wasserverdampfung (40,8 kJ/mol bei 100 °C) vom Methanisierungsprozess (−44,4 kJ/mol(H2) bei 300 °C) entnommen werden.

Das Funktionsprinzip der SOEL-Zelle ist in Abb. 2.3 dargestellt. Eine Kathode für die Wasserstofferzeugung und eine Anode für die Sauerstofferzeugung werden durch einen festen Elektrolyten getrennt. H_2O wird durch die Aufnahme von zwei Elektronen zu H_2 und O^{2-} auf der Kathode zersetzt (Gl. 2.10). O^{2-} diffundiert durch den festen Elektrolyten zur Anode, wo es zu O_2 oxidiert wird (Gl. 2.11) (Holladay et al. 2009). Yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) wird als Elektrolyt meistens eingesetzt. Das Material zeichnet sich durch relativ hohe Leitfähigkeit und Stabilität (Jiang et al. 2007; Yu et al. 2012). Der am meisten verwendete Kathodenkatalysator ist Nickel (Chauveau et al. 2010, 2011). Lanthan-Strontium-Manganit wird am häufigsten als Katalysator für die Anode eingesetzt (Liang et al. 2009; Chen et al. 2012).

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \tag{2.10}$$

$$O^{2-} \rightarrow 0{,}5O_2 + 2e^- \tag{2.11}$$

2.2.4 Vergleich der Zelltechnologien

Die AEL wird als eine reife Technologie angesehen, während die PEMEL sich in der frühen Phase der Kommerzialisierung befindet und die SOEL noch in der Entwicklung ist (Ursúa et al. 2013; Zeng und Zhang 2014). Die AEL ist

derzeit die kosteneffizienteste und zuverlässigste Technologie. Allerdings gilt die PEMEL als die beste Wahl für die instationär zu betreibenden PtM-Anlagen (Götz et al. 2016). Die SOEL muss zuerst demonstriert werden. Der traditionelle Nachteil von AEL ist die Korrosion. Weitere Nachteile sind der begrenzte Betriebsdruck und Teillastbereich. Allerdings wurden in den letzten Jahren Fortschritte veröffentlicht. Neue AEL-Systeme würden einen Lastwechsel von 5 % bis 100 % der Nennkapazität und eine Anfahrzeit vom kalten Zustand aus innerhalb von Sekunden bis Minuten erreichen (Bertuccioli et al. 2014). Die PEMEL weist größeren Teillastbereich aufgrund ihres Elektrolyt-Typen auf und kann unter einem Druck bis 100 bar betrieben werden (Schiebahn et al. 2015). Zudem kann sie hochreinen Wasserstoff erzeugen, da in der Zelle im Vergleich zur AEL kein flüssiger Elektrolyt Sauerstoff zu der Anodenseite transportiert. Auf der anderen Seite intensiviert die Verwendung von Edelmetallen als Katalysatoren die Wasserstoffproduktion (relativ hohe Stromdichten). Die Verwendung dieser Materialien hat jedoch Nachteile wie hohe Investitionskosten und relativ kurze Haltbarkeit. Der SOEL wird bei hohen Temperaturen betrieben, was die reversible Zellspannung reduziert (Abb. 2.2a) und die Kinetik des Elektrolyseprozesses beschleunigt. Die SOEL ist damit eine vielversprechende Technologie, wenn die Probleme der Haltbarkeit der keramischen Werkstoffe und des Langzeitbetriebs gelöst werden.

Die Dichtigkeit der Zellen spielt eine wichtige Rolle bei der Performance der Elektrolyse-Systeme. Die Abdichtung von PEMEL-Zellstapeln ist durch die Verwendung von Materialien wie Synthesekautschuk relativ einfach (Millet und Grigoriev 2013). Die Abdichtung von AEL-Zellstapeln ist wegen des korrosiven Elektrolyten aufwendiger; typischerweise werden metallische Dichtstoffe verwendet (Cerri et al. 2012). Die Abdichtung von SOEL-Zellstapeln ist aufgrund der hohen Betriebstemperaturen eine Herausforderung, die bewältigt werden muss; derzeit sind Glas- und Glaskeramik-Dichtstoffe die am häufigsten verwendeten Lösungen (Khedim et al. 2012). Mitunter werden die Zellen rohrförmig konstruiert, um das Problem der Dichtigkeit zu vermeiden. Diese Konfiguration ist jedoch mit großem Aufwand verbunden, während die planaren Stapel eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanten bieten und für die Massenproduktion einfacher sind (Hino et al. 2004). Tab. 2.1 stellt quantitative Daten zu den Eigenschaften der verschiedenen Wasserelektrolyse-Technologien dar.

Tab. 2.1 Eigenschaften der Zelltechnologien

Eigenschaft	AEL	PEMEL	SOEL
Reife	Reif	Frühe Phase der Kommerzialisierung	Entwicklung
Temperatur [°C]	40–90 (Santos et al. 2017)	20–100 (Santos et al. 2017)	600–1000 (Wang et al. 2014)
Druck [bar]	<30 (Santos et al. 2017)	<100 (Schiebahn et al. 2015)	–
Spannung [V]	1,8–2,4 (Santos et al. 2017)	1,8–2,2 (Santos et al. 2017)	0,95–1,3 (Bhandari et al. 2014)
Wirkungsgrad [%]	62–82 (Santos et al. 2017)	67–82 (Santos et al. 2017)	–
Stromdichte [A/cm]	<0,5 (Lehner et al. 2014) 0,2–0,4 (Bertuccioli et al. 2014)	<2 (Bhandari et al. 2014) 1,0–2,0 (Bertuccioli et al. 2014)	<1 (Bhandari et al. 2014)
Anfahrzeit vom kalten Zustand aus [min]	15 (Bhandari et al. 2014) 20 (Bertuccioli et al. 2014)	<15 (Bhandari et al. 2014) 5 (Bertuccioli et al. 2014)	>60 (Bhandari et al. 2014)
Degradationsrate [mV/h]	<3 (Santos et al. 2017) 2 (Parra und Patel 2016)	<14 (Santos et al. 2017) 5 (Parra und Patel 2016)	–
Lebensdauer (Zellstapel) [h]	<90.000 (Bhandari et al. 2014) <75.000 (Bertuccioli et al. 2014)	<62.000 (Bertuccioli et al. 2014)	–

http://www.springer.com/978-3-658-19725-4

Das Power-to-Methane-Konzept
Von den Grundlagen zum gesamten System
Ghaib, K.
2017, X, 47 S. 11 Abb., Softcover
ISBN: 978-3-658-19725-4