

## Waterstof als energiedrager

**Citation for published version (APA):**

Barendrecht, E. (1980). Waterstof als energiedrager. *Chemisch Weekblad Magazine*, (Jan.), 32-34.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1980

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# Waterstof als energiedrager

De idee dat waterstof mogelijk eens energiedrager zal zijn is reeds in 1875 door Jules Verne verwoord in zijn 'L'île mystérieuse'. Hij laat daar Cyrus Smith zeggen: 'Ja, vrienden, ik geloof, dat het water eenmaal tot brandstof zal dienen; dat waterstof en zuurstof, waaruit het bestaat (. . . waarschijnlijk ontbonden door de elektriciteit . . .) . . . een onuitputtelijke bron van warmte en licht zullen verschaffen, van groter kracht dan steenkool . . . Ik geloof dus, dat, wanneer de steenkolenmijnen zullen zijn uitgeput, men met water zal stoken en zich daarmee zal verwarmen. Het water is de steenkool van de toekomst'.

Nu is het niet mijn bedoeling als woordvoerder op te treden van een nieuw geloof, naast dat in de toekomstige heerschappij van of zonne-, of wind-, of kernenergie, e.d., al zou de 'profetische' aanhef dit vermoeden bij u post kunnen doen vatten. Toch is het verstandig zich bij tijd en wijle een voorstelling te maken van de energievoorziening van over enige tot enige tientallen decennia, wanneer de voorraden aan koolstofbevattende, fossiele brandstoffen als aardgas, olie en steenkool zo niet uitgeput geraken (aardgas, de 'gemakkelijk' winbare olie), dan wel steeds moeilijker exploreerbaar – en dus uiterst kostbaar – worden: het probleem dus van de primaire energiedragers. Het is echter ook een nuttige oefening te trachten ons een voorstelling te maken van de vorm waarin deze energie wordt gehanteerd. Om allerlei infrastructuurle redenen van transport, opslag, verbruik en noodzaak tot conversie, zal dan blijken dat, naast elektriciteit, behoefte blijft bestaan aan een chemische (hetzij vloeibare, hetzij gasvormige) energiedrager, liefst geen koolstof bevattend (broeikas-effect?). Maar er is meer. Vraag en aanbod van op klassieke wijze geproduceerde elektriciteit kunnen door een slim gebruik van voor- en naschakelssystemen, goedkoop aanbieden van nachtstroom, enz., zoveel mogelijk op elkaar worden afgestemd; moeilijk blijft dit voor de stringstypen van energiedragers als zon en wind (de zon schijnt het minst als wij hem het meest nodig hebben, enz.), maar ook voor de nucleaire energie-opwekking, die bij voorkeur met een constante energiefloed opereert.

Opslag van energie zal dus – en in hoeveelheden, groter dan met secundaire batterijen (accu's) is te volbrengen – niet alleen onontkoombaar zijn, maar ook zodanig moeten gebeuren, dat:

- zo min mogelijk energieverliezen optreden over een langere tijdsspanne (weglekken van warmte bij toepassing van eutectische mengsels, idem van mechanische energie in vliegwielen, etc.) en bij transport;
- de opslag zo compact mogelijk kan geschieden;
- het milieu er geen nadelige effecten van ondervindt;
- de vorm, waarin energie wordt opgeslagen, transport zonder voorafgaande conversie toestaat.

## Waterstofeconomie

Een en ander houdt in dat opslag moet plaatsvinden op het niveau van de negentropie van molekulen. In dat plaatje past waterstof bijna ideaal. Immers kan elektriciteit worden opgeslagen in de vorm van waterstof door elektrolyse van water. Maar evenzo kan waterstof weer elektrochemisch worden verbrand in een waterstof-zuurstofbrandstofcel onder productie van elektriciteit; zie figuur 1. Grondstof en eindproduct is dus het ekologisch onschadelijke water. Men spreekt in dit verband wel van een complementaire (als aanvulling op de elektriciteit) waterstofeconomie. Hoewel het onderwerp zich uitstekend leent voor een goed science-fiction verhaal (zie aanhef; en bijv.: zonne-energie in de Sahara via fotovoltatische cellen omzetten in elektrische energie, vervolgens water elektrolyse plegen en geproduceerde waterstof naar Europa verpompen), kan de toekomstige opslagproblematiek wel eens doorslaggevend zijn voor algemene acceptatie van de idee.

Het 'Directorate-General for Research, Science and Education' van de Europese Commissie kent dan ook een 'Waterstofprogramma' (een goed overzicht van de in dat kader verrichte werkzaamheden is geboekstaafd (1); overige literatuur (2-5).

Waterstof kan op verschillende wijzen grootschalig worden geproduceerd; allereerst en voornamelijk via koolstof- of methaan-conversie, met behulp van stoom. Daarnaast zijn een aantal thermochemische cycli voorgesteld, waarbij gebruik wordt gemaakt van bij kernsplijting vrijgekomen warmte om water te splitsen. Hoewel op papier de schema's er aannemelijk uitzien, moet toch worden verwacht dat de realisering ervan technisch en energetisch nog vele problemen zal opleveren, zo niet (naar de mening van schrijver dezes), dat deze problematiek onoverkomelijk zal blijken te zijn. Daarnaast zijn nog een aantal bio- en foto-elektrochemische processen in het onderzoekstadium (6). Met enig voorbehoud mag echter de elektrolyse van water, als éénstapsproces, als de grote kanshebber worden gezien; reden waarom wij ons in dit overzicht hiertoe beperken.

Het stroomrendement vormt geen probleem; het zal daarbij de waarde 1 naderen, omdat alle doorstroomde lading (volgens Faraday) voor de splitsing van water kan worden ingezet. Anders ligt de situatie met betrekking tot het energierendement; maximalisering hiervan is het hoofddoel van de huidige research; daarnaast is echter het technologische aspect (celontwerp, materiaalkeuze met het oog op het werken bij hogere temperaturen en drukken) van groot belang. De energetische verliezen treden met name op bij de anode (zuurstofontwikkeling); de waterstofoverpotentiaal mag evenwel ook niet worden onderschat (zie figuur 2).

Een en ander heeft aanleiding gegeven tot een intensief elektrokatalytisch onderzoek naar reactievere anode- en kathodematerialen dan Ni, dat – althans bij de alkalische water elektrolyse – thans nog wordt gebruikt (1, 2, 5).

Een ander aspect betreft de *ohmse verliezen*, die een gevolg zijn van het toepassen van een diafragma (tot op heden asbest, alhoewel naar vervangend materiaal wordt gezocht) of een selectief ionenwisselend membraan, maar eveneens een gevolg is van het feit dat aan de elektroden ontwikkelde waterstof en zuurstof stroomdoorgang belemmeren; naar dit laatste aspect wordt in ons laboratorium, tezamen met de vakgroep Transportfysica, intensief speurwerk verricht, deels gesteund door de Europese Gemeenschap (Brussel).

## Lijnen van ontwikkeling

Het ontwikkelingswerk naar economisch (en dus ook energetisch) gunstiger opererende water elektrolyseurs loopt thans langs drie lijnen:

- de klassieke, alkalische water elektrolyse;
- de SPE-cel (Solid Polymer Electrolyte);
- de stoom-elektrolyse, onder gebruikmaking van vaste elektrolieten.

Over elk van deze drie principes volgt hieronder een korte toelichting.

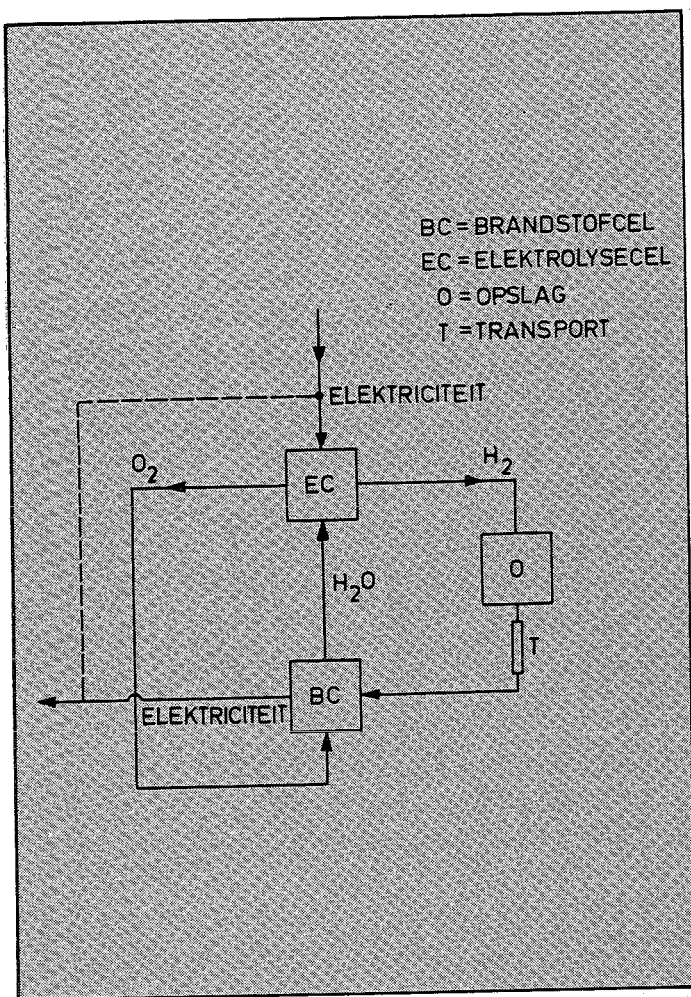
### Alkalische water elektrolyse

Het principe hiervan is weergegeven in figuur 3 en behoeft nauwelijks enige toelichting:

Kathodereactie:  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$  ( $E^0 = -0,83$  volt)

Anodereactie:  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 0,40$  volt)

Celreactie:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$  (reversibele standaard celspanning,  $U_{\text{rev}}^0 = 1,23$  volt bij  $25^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{rev}}^0 = -\Delta G^0/nF$ ). De technische elektrolyse wordt evenwel bij hogere temperaturen uitgevoerd, niet omdat dan de reversibele

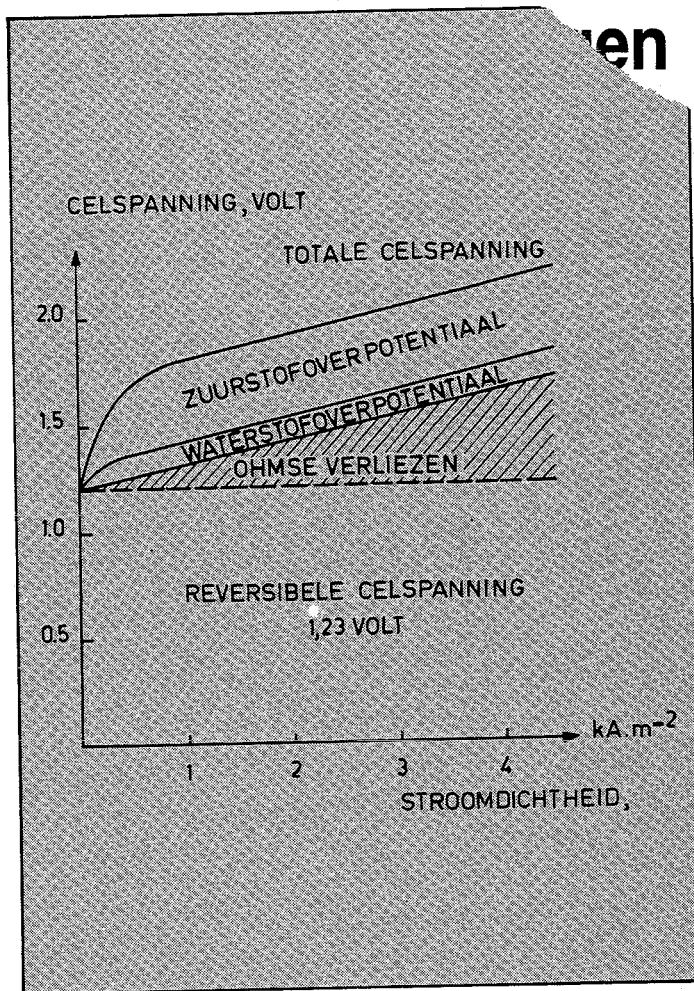


**PRODUCTIE EN 'VERBRANDING' van waterstof in een kringloop.** (Figuur 1.)

Speur- en ontwikkelingswerk zal zich hierbij nu vooral richten op de volgende sectoren:

- betere, elektrokatalytisch-actieve *elektrodematerialen*. Voor de *kathode* zijn, in plaats van nikkel voorgesteld: nikkelboride op nikkel; ijzermolybdaat, e.a. Evenzo voor de *anode*, in plaats van nikkel (eigenlijk: nikkeloxyhydroxyde, NiOOH): NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, liefst 'teflon-bonded'; NiO met ca. 1 atoom % Li; pervoskieten van het type La<sub>x</sub> Sr<sub>1-x</sub> Co O<sub>3</sub>, etc.

- verlaging van de *ohmse verliezen* door:
  - verkleining van de elektrode-afstand;
  - verbetering (vervanging van asbest) van het diafragma-materiaal, noodzakelijk als hogere temperaturen worden toegepast;
  - verbeterde gasafvoer, e.d.
 Een en ander stellen uiteraard randvoorwaarden voor het technologisch doordenken van een aangepast concept, temeer daar de toepassing van hogere temperaturen en drukken eveneens eisen stelt aan de constructiematerialen, met name aan het diafragma-materiaal. Daarbij wordt er, samengevat, naar gestreefd om het thermisch rendement,  $\eta = U_r/U_{cel}$  op te voeren van 65%-70% (huidige situatie) tot, zo mogelijk, 90% bij stroomdichtheden van 10-15 kA.m<sup>-2</sup>, celspanningen kleiner dan 1,75 volt, temperaturen tot 120° à 150°C en drukken tot 50 bar en hoger. Het nodige speurwerk zal duidelijk worden als deze streefdata worden vergeleken met de gegevens voor de huidige situatie:
  - stroomdichtheid 2 kA.m<sup>-2</sup>, celspanning 2,0 volt, temperatuur 80°C en drukken tot 10 bar; een en ander bij een KOH-concentratie van 25 tot 30 gew. %.



**RELATIE** tussen stroomdichtheid en componenten van de celspanning bij de elektrolyse van water. (Figuur 2)

### SPE-cel

De werking ervan is geschetst in figuur 4 (ontwikkeling van General Electric). In principe kan gewerkt worden met zuiver water als grondstof, aangezien de elektroden op het kationwisselend membraan (Nafion) zijn aangebracht en stroomgeleiding alleen door het membraan behoeft plaats te vinden:

- anode (bijv. RuO<sub>2</sub>):  $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ ;
- transport van H<sup>+</sup> door membraan;
- kathode (katalysator op kool):  $4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2$ .

Streefdata zijn:

celspanning 1,6 V bij 10 kA.m<sup>-2</sup>  
 temperatuur: 150°C; druk: 7 bar

Hechting van het poreuze elektrodemateriaal op het membraan en een te grote corrosie zijn nog voorwerp van intensief onderzoek.

### Stoomelektrolyse

De elektrolyse wordt uitgevoerd bij ca. 900°C met ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als vast elektrolyt (de lading wordt getransporteerd door O<sup>2-</sup>-ionen), pervoskieten als anode- en Ni als kathodemateriaal; zie figuur 5.

Reactie aan de kathode:  $2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-} + 2 H_2$ ;  
 idem aan de anode:  $2 O^{2-} - 4 e^- \rightarrow O_2$

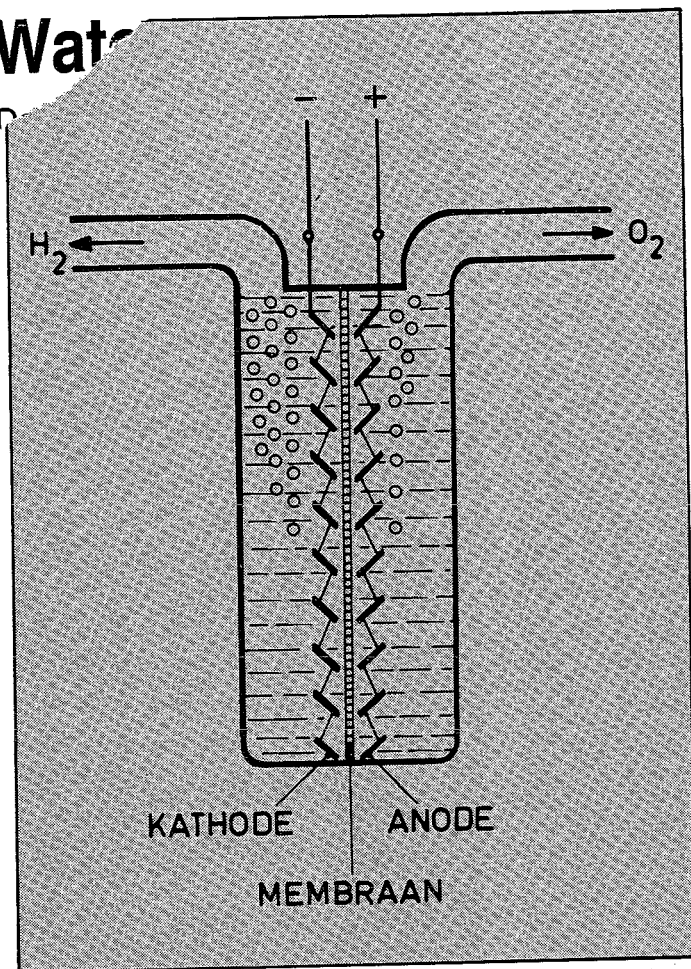
Streefdata zijn:

celspanning 1,3 V bij 4 kA.m<sup>-2</sup> en een druk van 20 bar.

Soortgelijke problemen als bij de SPE-cel genoemd vragen ook hier om nader onderzoek.

In het ontwikkelingswerk is een duidelijke competitie tussen de drie besproken typen waar te nemen. Het is nu nog moeilijk om te voorspellen welk type uiteindelijk als winnaar te voorschijn

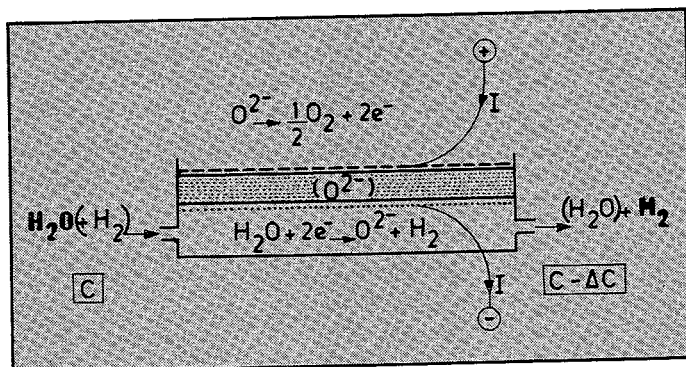
# Water



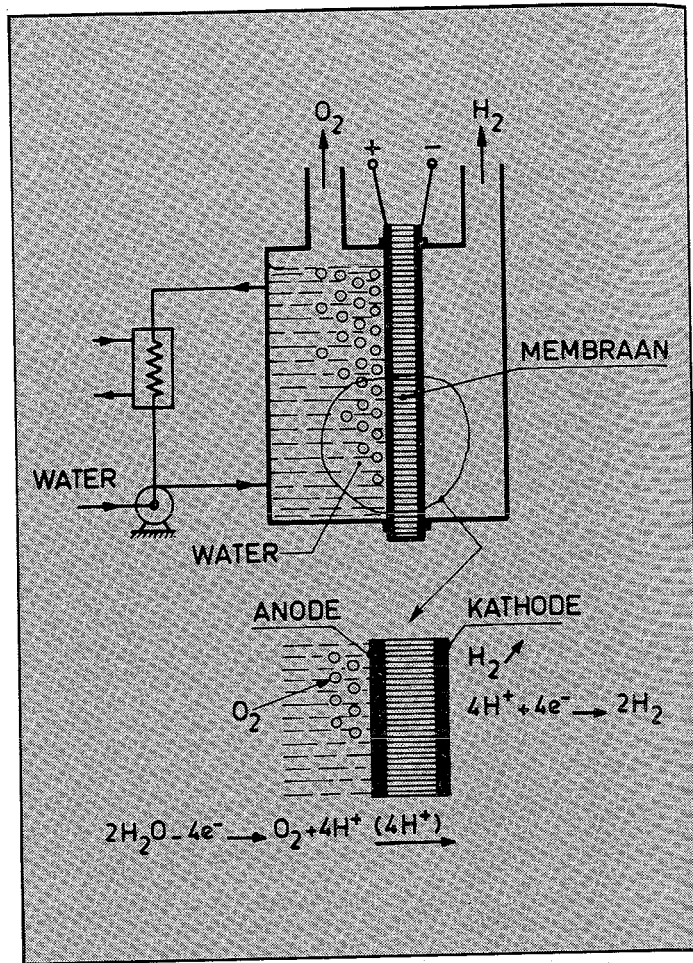
**SCHEMA ELEKTROLYSECEL;** anode (meestal Ni), kathode (meestal staal), membraan (meestal asbest diaframa). Elektroliet: 30%-ige KOH oplossing, temperatuur 80 °C. (Figuur 3.)

zal komen.

Bij de alkalische waterelektrolyse ligt het energieverbruik nog op ca. 6 kWh/Nm<sup>3</sup> waterstof, terwijl bij de SPE-cel en bij de stoomelektrolyse het verbruik op respectievelijk 5 en 4 kWh/Nm<sup>3</sup> waterstof zou moeten uitkomen. De investeringskosten zouden in deze volgorde echter ook stijgen. Tenslotte: elektrochemie zal in de toekomst een voorname rol gaan spelen bij het oplossen van een aantal opslag- en conversieproblemen in een energiestrategie, omdat deze discipline bij uitstek geschikt is de relatie te bestuderen tussen (brand-)stof en elektriciteit. Aansluitend op een nadere besturing van het waterstofconcept zal in de toekomst ook de waterstof-zuurstof-brandstofcel van groter belang worden, dan nu vermoed.



**PRINCIPE VAN STOOMELEKTROLYSE** (Figuur 5.)



**PRINCIPE VAN SPE-CEL.** (Figuur 4.)

standaard celspanning kleiner is (1,12 volt bij 150 °C, bijvoorbeeld; er komt echter een entropieterm bij, waardoor de zogenaamde thermoneutrale celspanning  $U_t = -\Delta H^0/nF$ , over een groot temperatuurtraject, nl. van 0 ° tot 250 °C, uitkomt op een vrijwel constante waarde, iets lager dan 1,5 volt), maar veeleer omdat bij hogere temperaturen de overpotentialen voor de zuurstofontwikkeling merkbaar afnemen. De reversibele celspanning verandert met druk en temperatuur als volgt:

$$U_{rev} = U^{\circ}_{rev} + (RT/4F) \ln (p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}/a^2_{H_2O}).$$

Verhoging van de druk waarbij de elektrolyse plaatsvindt, werkt dus in eerste instantie in een ongunstige richting, ware het niet dat verhoogde druk, bij gelijke productie, o.a. een belangrijke reductie bewerkstelligt in de grootte van de gasbellooslaatstraal en daarmee de ohmse verliezen aanmerkelijk beperkt. Bovendien is de geproduceerde waterstof dan al 'op druk'.

1. Seminar on hydrogen as an energy vector: its production, use and transportation, Brussels, 3 and 4 October 1978; publicatie van de 'Commission of the European Communities', Brussel 1978.
2. Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zurich, eds. T. N. Veziroglu & W. Seifritz, Pergamon Press, Oxford, 1978; en het tijdschrift: Intern. J. of Hydrogen Energy, eveneens uitgegeven door Pergamon Press.
3. Waterstof als energiedrager; toekomstige mogelijkheden in Nederland, TNO, 's-Gravenhage, 1975.
4. Japan's Sunshine Project: Summary of Hydrogen Energy R & D, Ministry of International Trade and Industry, Jan. 1979.
5. Industrial Water Electrolysis, eds. S. Srinivasan, c.s. Proceedings Symposium 1978, The Electrochemical Society, Princeton, N.J. 08540 (USA).
6. Van de vele, goede overzichten noemen we als meest recente dat van M.S. Wrighton in Chemical and Engineering News 57 (no. 36), sept. 3, 1979, p. 29-47: Photochemistry - a special report.