

# Elektrolyse – Basics III

## Funktionsprinzip der Elektrolyse

### Funktionsprinzip der elektrochemischen Wasserspaltung (Elektrolyse)

Für alle erneuerbaren Energiewandler, die elektrische Energie erzeugen, ist die direkte Kopplung mit einer Wasserelektrolyseanlage optimal, um aus Wasser direkt gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff zu erzeugen. Für das Prinzip des elektrochemischen Energiewandlers stehen drei derzeit bekannte Wasserelektrolysetechnologien mit stark unterschiedlichem Entwicklungsstand zur Verfügung. Dies sind die alkalische Wasserelektrolyse (AEL; **A**lkalische **E**lektrolyse) mit dem am weitesten entwickelten technischen Stand, die trockene **P**olymer-**E**lektrolyt-**M**embran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse; engl.: **P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane), die sich derzeit im Entwicklungsstadium befindet und die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Elektrolyse (SOEL; engl.: **S**olid **O**xide **E**lectrolysis), die noch Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen ist.

Abb. 1 zeigt das Prinzipbild einer einzelnen alkalischen Elektrolysezelle, mit dessen Hilfe die Funktion nachfolgend und beispielhaft einfach erläutert werden kann.

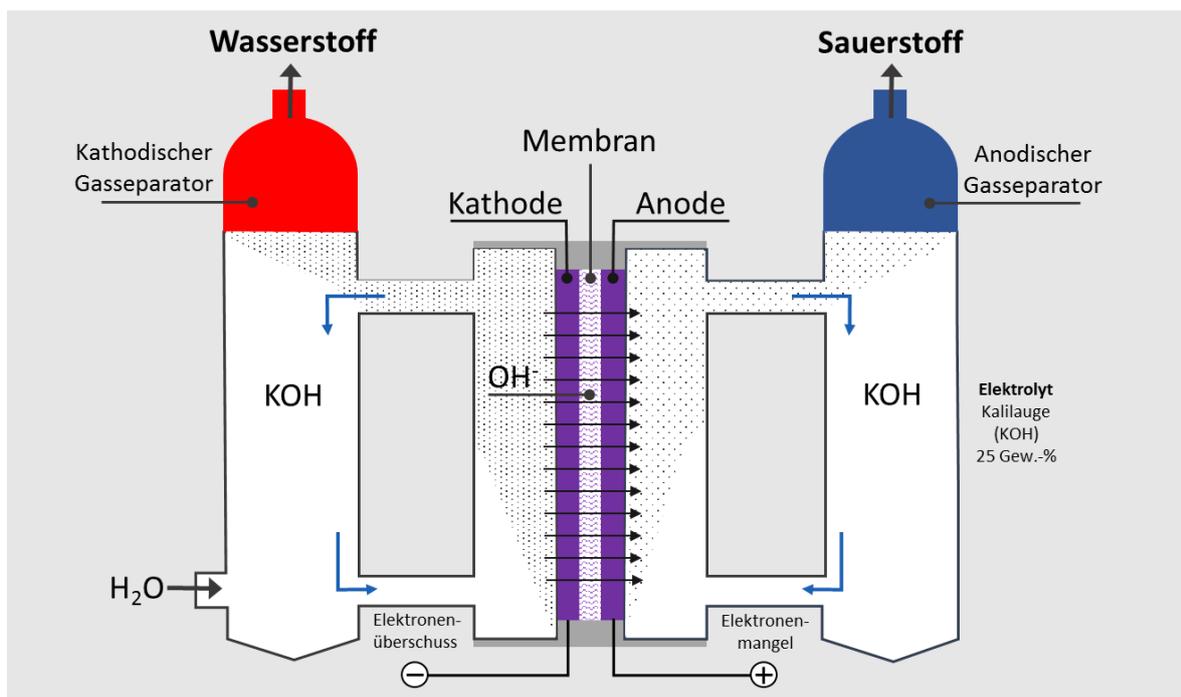


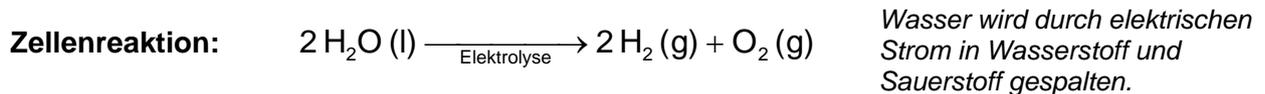
Abb. 1: Funktionsprinzip einer einzelnen alkalischen Elektrolysezelle.

Eine Stromquelle ist an der Kathode (Minuspole) der Elektrolysezelle bzw. an ihrer Anode (Pluspole) angeschlossen. Die Zelle enthält ein Gemisch aus Wasser und Kalilauge, den sog. Elektrolyten. Solange die Spannung der Stromquelle höher als die Summe aus dem sog. elektrochemischen Zersetzungspotenzial für Wasser und der Überspannung zur Überwindung aller elektrischen Widerstände des Stromkreises ist, fließt ein elektrischer Strom durch die Elektrolysezelle. An der Kathode wird zuerst aus Wassermolekülen unter Bildung eines Ions ( $\text{OH}^-$ -Ion) ein Wasserstoff-Gasmolekül gebildet.

Viele Wasserstoffmoleküle bilden Gasblasen, die sich von der Elektrodenoberfläche ablösen. Bei gleichmäßig dicker Elektrode und gleichmäßiger reaktiver Oberfläche wird das Wasserstoffgas auf der ganzen Elektrodenfläche gleichmäßig produziert. Wenn die Zelle senkrecht steht, wächst vom unteren zum oberen Rand der Elektrodenfläche über die ganze Breite der Elektrode der Gasanteil gleichmäßig an. Unten ist also der Flüssigkeitsanteil hoch und nach oben wächst der Gas- also Schaumanteil, das sog. 2-Phasen-Gemisch, an.

Die OH<sup>-</sup>-Ionen werden durch die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden in der Flüssigkeit durch das Diaphragma hindurch von der Kathode zur Anode transportiert. Hier werden sie auf der Anodenoberfläche mit Wasserstoffatomen aus dem Wasser wieder zu Wasser rekombiniert. Dabei bleiben Sauerstoffatome übrig, die sich sofort zu Sauerstoffmolekülen zusammenschließen und ebenfalls von der Elektrode aufsteigende Gasblasen bilden.

Auf der Wasserstoffseite wird genau das doppelte Gasvolumen der Sauerstoffseite produziert. Chemisch wird die Gesamtreaktion wie in Gleichung 1 zusammengefasst ausgedrückt.



Gleichung 1: Chemische Gesamtreaktion einer alkalischen Elektrolysezelle

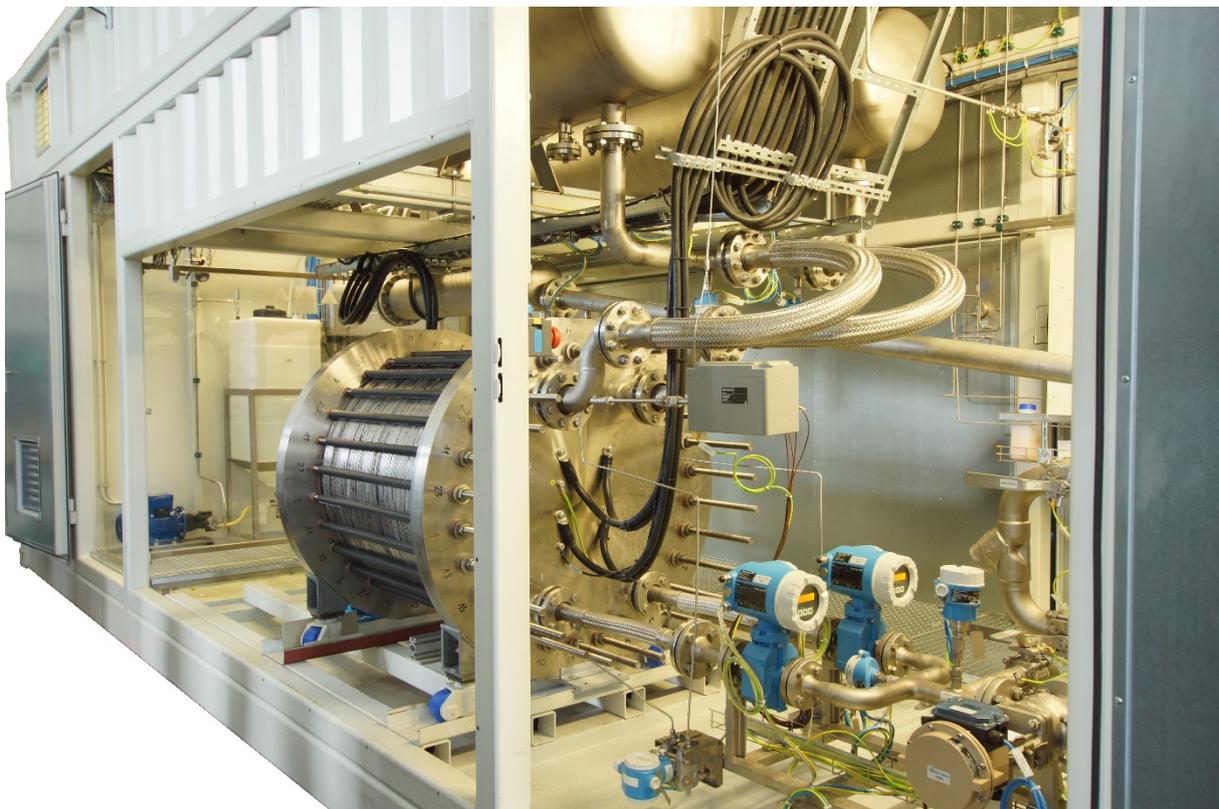
Die Produktgase werden an Anode und Kathode jeweils hauptsächlich auf der Vorderseite der Elektroden, die zum Diaphragma gerichtet sind, produziert. Zur Minimierung der elektrischen Widerstände werden die Elektroden möglichst nahe aneinander gebracht. Der geringste Elektrodenabstand kann die Dicke des gastrennenden Diaphragmas zwischen den Elektroden sein. Eine Zelle mit minimal möglichem Elektrodenabstand wird „Nullabstandszelle“ genannt. Damit die Gase nicht direkt in das Diaphragma hinein produziert werden und durch ein dünnes Diaphragma auf die andere Elektrodenseite gelangen, bestehen die Elektroden aus Lochblech oder engmaschigem Gitternetz. Durch die Zwischenräume gelangen beide Gase von den Gasproduktions-Oberflächen hinter die Elektroden in die Gassammelräume.

Beide Gase steigen nach oben und werden in getrennten Gasabscheidern, die häufig auch direkt Gaskühler enthalten, von der Flüssigkeit abgetrennt. Reiner, gekühlter, wasserdampfgesättigter Wasserstoff bzw. Sauerstoff verlässt die Zelle. Zur Erzielung einer größeren Gasleistung werden viele Zellen elektrisch und verfahrenstechnisch zu einem Elektrolyseblock zusammengesetzt.

Jede Zelle entlässt ihre Produktgase in getrennte Sammelkanäle. Die Gase aller Zellen verlassen den Elektrolyseblock über gemeinsame Produktgas-Ausgänge. Das Prinzip des Elektrolyseblocks ist bewährt und wird seit Jahrzehnten sowohl für drucklose als auch Druck-Elektrolyseure angewandt. Das derzeit höchste industriell genutzte Druckniveau liegt bei etwa 50 bar im Konstantbetrieb. Versuchsweise und im unteren Leistungsbereich wurden auch Elektrolyseure für den Druckbetrieb bei 120 bzw. 200 bar realisiert und erfolgreich betrieben. Bei der alkalischen Elektrolyse muss das Wasser auf der Wasserstoffseite nachgespeist werden, da aus dem Wasser zuerst Wasserstoff produziert wird und die übrigbleibenden Ionen auf die Sauerstoffseite transportiert werden.

Für den kontinuierlichen Betrieb sind alkalische Wasserelektrolyseure seit Jahrzehnten großindustriell verfügbar und können derzeit von verschiedenen Anbietern in einer Leistungsspreizung zwischen 1 und ca. 3000 kW pro Elektrolyseur gebaut werden.

Abb. 2 zeigt einen aktuellen 1 MW Druckelektrolyseur für 16 bar<sub>a</sub> neuester Bauart mit einem 300 kW Elektrolyseblock für den Versuchsbetrieb.



*Abb. 2: 1 MW Druckelektrolyseanlage des P2G-Elektrolyseprojekts in Stuttgart mit 0,3 MW Versuchsblock, beides Eigenentwicklungen des ZSW.*

Die andere aussichtsreiche Wasserelektrolyse-Technologie ist die schon erwähnte Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse, die eine ionen-leitfähige Kunststoffmembran auf der Basis von PolyTetraFluorEthylen (PTFE) zur Ionenleitung und Gastrennung nutzt. Trotz der gleichen elektrochemischen Reaktion wie bei der alkalischen Elektrolyse unterscheidet sich das Funktionsprinzip deutlich. In Abb. 3 sind der prinzipielle Aufbau und die Funktion einer PEM-

Elektrolysezelle dargestellt. Anhand dieser Abbildung sind die Unterschiede zur Funktion der alkalischen Elektrolysezelle einfach erklärbar.

Das Elektrolysewasser wird der PEM-Zelle ohne Laugenbeimischung auf der Anodenseite zugeführt. Im ersten Schritt wird hier Sauerstoffgas erzeugt und die dabei entstehenden Wasserstoff-Ionen,  $H^+$ -Ionen, durch die ionen-leitfähige Membran auf die Kathodenseite transportiert. Das Wasserstoffgas wird wie bei der alkalischen Zelle an der Kathodenelektrode erzeugt. Im Unterschied zur AEL gibt es aber an der Kathode praktisch kein flüssiges Wasser. Der  $H^+$ -Ionen-Transport durch die Membran wird durch einen sauren (statt alkalischen) Elektrolytanteil übernommen, der fester Bestandteil des Membrankunststoffs ist. Die PEM-Elektrolyse wird deshalb auch als „saure Elektrolyse“ bezeichnet.

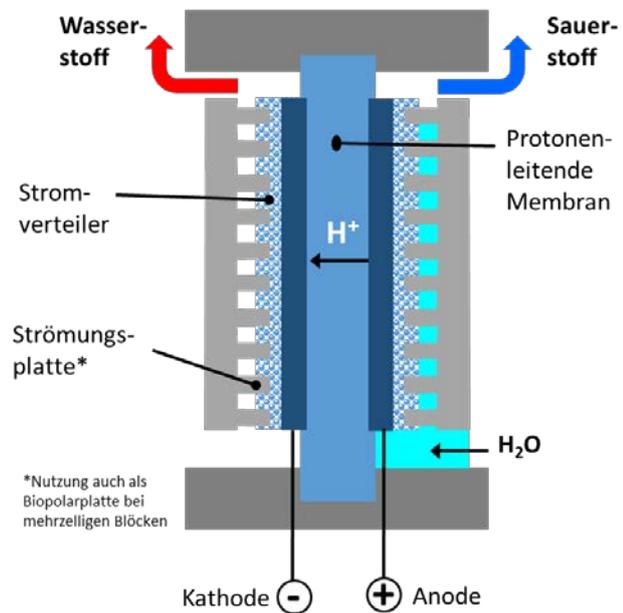
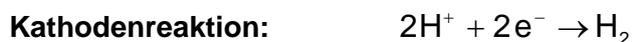


Abb. 3: Vereinfachter Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Elektrolysezelle.

Beide Wasserelektrolyseprinzipien nutzen die gleiche elektrochemische Reaktion zur Erzeugung der Produktgase. Die Gesamtreaktion läuft in zwei Teilreaktionen ab, jeweils eine an der Kathode und die andere an der Anode. Dies ist Gleichung 2 mit den Teilformeln und der Summenformel der PEM-Elektrolyse zusammengefasst.



Gleichung 2: Elektrochemische Teil- und Gesamtreaktionen der Wasserelektrolyse

Der Mindest-Energieaufwand, um ein Gramm Wasserstoffgas aus Wasser zu erzeugen, beträgt 145 kJ. Bei der Wasserelektrolyse mit flüssigem Wasser wird der Energieaufwand vollständig elektrisch aufgebracht.

Auch andere Energieformen wie thermische Energie, chemische Energie oder Photonenenergie können zum direkten Betrieb der chemischen Wasserspaltungsreaktion genutzt werden. Einer dieser elektrochemischen Energiewandler, der gleichzeitig mit elektrischer und thermischer Energie zur Wasserspaltung betrieben wird, ist die **Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyse**. Die elektrochemische Reaktion ist identisch mit derjenigen der Flüssigwasser-Elektrolysen. Hier wird allerdings ein Teil der benötigten Energie z.B. separat zur Verdampfung des Flüssigwassers in der Elektrolysezelle bereitgestellt. Diese Verdampfungswärme des Wassers kann als thermische Energie direkt in den Elektrolyseprozess eingekoppelt werden. Das verringert den elektrischen Mindestenergieaufwand oberhalb von 100 °C sprunghaft. Die zusätzliche Einkopplung von Hochtemperaturwärme bis an 1000 °C heran kann den elektrischen Energieanteil zur Wasserspaltung noch weiter bis auf ca. 2 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> senken. Zum Vergleich sei hier genannt, dass 1 Kubikmeter Wasserstoff unter Normalbedingungen einen Heizwert von 3 kWh hat. Die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse wurde bereits vor etwa 25 Jahren unter der Bezeichnung „Hot-Elly“ bis zum Versuchselektrolyseur mit einigen Kilowatt Leistung entwickelt und demonstriert. Eine Einsparung an elektrischer Energie von 30 – 40 % wurde durch den Einsatz von Hochtemperaturwärme mit dieser Versuchsanordnung nachgewiesen. Die Entwicklung musste jedoch damals aufgrund von Materialproblemen und mangelnden Möglichkeiten der technischen Skalierbarkeit auf Eis gelegt werden. Die Thematik ist heutzutage wieder hoch aktuell und wird mit Nachdruck weiterentwickelt, da man beide Energieformen gleichzeitig von hoch entwickelten konzentrierenden Solarsystemen bekommen kann, und in der Hochtemperatur-Brennstoffzellentechnik erfolgreiche Entwicklungsschritte mit vergleichbaren Hochtemperaturmaterialien gegangen wurden.

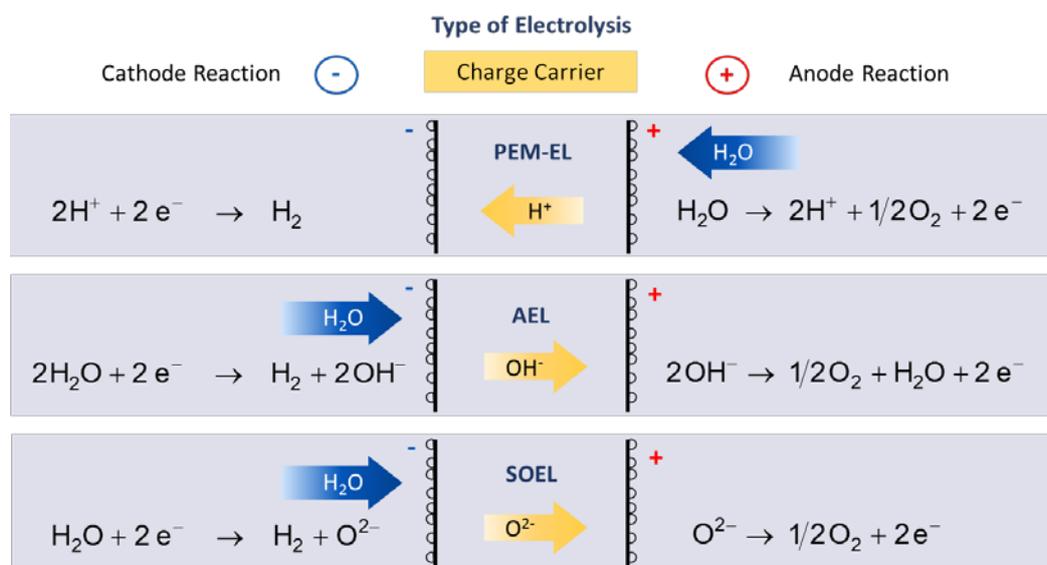


Abb. 4: Übersicht elektrochemische Teil- und Gesamtreaktionen der zuvor dargestellten Elektrolyseverfahren.