

Waterstof en brandstofcel ...ZX ronde 16 september 2018

Na wat verhaaltjes over de elektriciteitopslag nu een verhaaltje over waterstof en brandstofcel.

Wat betreft de opbouw lijken brandstofcellen een klein beetje op accu's of batterijen. Beiden leveren elektrische energie via een chemische reactie. Verschil is echter dat een accu slechts een opslagmedium voor elektrische energie is, en dat de brandstofcel elektriciteit produceert.

Om elektriciteit te produceren heeft de brandstofcel twee gassen nodig waterstof en zuurstof.

Een brandstofcel bestaat uit een anode en een kathode met daartussen een elektrolyt. Aan de anodekant voeren we waterstof toe en aan de kathodekant zuurstof. Beide gassen diffunderen door het poreuze elektrodemateriaal en reageren aan de anode en de kathode, die daarom een katalytisch vermogen moeten bezitten. De reacties verschillen per celtype. De EMK ontstaat doordat de kathode via het externe deel van het circuit trekt aan de elektronen die bij de anode vrijkomen.

Dan de omgekeerde elektrolyse

Om waterstof te verkrijgen, moeten we het vrijmaken uit chemische verbindingen. Onttrekken we waterstof aan water, dan vergt dat aan energie 2,5 elektron Volt per molecuul. Dezelfde energie komt bij verbranding natuurlijk weer vrij.

Bij elektrolyse moet de noodzakelijke energie worden toegevoerd in de vorm van elektriciteit. Elektrolytische waterstofproductie vindt bij lage temperaturen doorgaans plaats in een elektrochemische cel met kaliloog (KOH). Het omzettingsrendement is doorgaans zo'n vier vijfde.

De alkalische elektrolyse van water is een oud principe. In Duitsland zijn onderzoekers erin geslaagd het rendement van deze methode aanzienlijk te verbeteren. Door verhoging van de bedrijfstemperatuur tot 120°C, een andere elektrodevorm, ander elektrodemateriaal én verkleining van de afstand tussen de elektroden, is het gelukt de inwendige weerstand aanzienlijk te verkleinen.

Voorheen stonden de elektroden apart in de elektrolytoplossing (25% kaliloog) met daartussen een scheidingswand van asbest. Die diende om enerzijds waterstof- en zuurstofgas van elkaar gescheiden te houden en anderzijds de elektrolytionen door te laten. Asbest is niet bestand tegen temperaturen hoger dan 80°C. In het nieuwe proces is asbest daarom vervangen door kunststof of keramiek. Aan beide kanten van de scheidingswand is een dunne, poreuze nikkelelektrode aangebracht. Het rendement van het elektrolysesysteem is daarmee verbeterd tot ongeveer negentig procent.

Een andere elektrolysemethode is afkomstig uit de membraantechnologie. Een zeer dun kunststofmembraan neemt nu de rol van elektrolyt over en dient tegelijk als scheidingswand. De poreuze elektroden zijn gemaakt van titaan en grafiet.

Ook deze methode bereikt een rendement van negentig procent. Doordat hier echter grotere stroomsterkten per oppervlakte-eenheid zijn toegestaan, levert de membraanmethode bij gelijke grootte van de elektrolysecellen meer waterstof.

Dergelijke cellen (van één bij dertig centimeter) kunnen met duizenden tegelijk in groepen bijeengezet worden en vormen zo grote elektrolyse-units.

Om één kubieke meter waterstofgas elektrolytisch te winnen is ongeveer één liter zuiver water nodig plus een vermogen van circa vijf kilowattuur. De opbrengst per tijdseenheid is sterk afhankelijk van de opzet van de installatie.

Een installatie van tweehonderd megawatt vergt gemiddeld veertig kubieke meter voedingswater per uur, dat bovendien vaak vooraf een zuiveringsproces moet doorlopen. Zeewater bijvoorbeeld, moet eerst van zout worden ontdaan.

De namen van de verschillende soorten brandstofcellen zijn gebaseerd op het materiaal van de gebruikte elektrolyt. Als men kijkt naar de bedrijfstemperatuur kunnen brandstofcellen in twee groepen worden onderverdeeld:

Soorten laagtemperatuurbrandstofcellen:

- AFC: Alkaline Fuel Cell (alkalische brandstofcel)
- DBFC: Direct Borohydride Fuel Cells
- DMFC: Direct Methanol Fuel Cell (directmethanolbrandstofcel - genoemd naar de brandstof in plaats van de elektrolyt)
- FAFC: Formic Acid Fuel Cell
- PEM FC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell of Polymer Electrolyte Fuel Cell (vastepolymeerbrandstofcel)
- Omkeerbare brandstofcel
- Redox Fuel Cell
- Zinc Fuel cell
- MFC: Microbial Fuel Cell (biobrandstofcel)

Hoogtemperatuurbrandstofcellen:

- PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell (fosforzure brandstofcel)
- PCFC: Protonic Ceramic Fuel Cell
- MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell (gesmoltencarbonaatbrandstofcel)
- SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (vaste-oxidebrandstofcel)

Het werkingsprincipe van de brandstofcel is al erg oud, deze werd al in 1838 ontdekt door de Zwitserse wetenschapper Christian Friedrich Schönbein, die zijn bevindingen een jaar later publiceerde in een van de wetenschappelijke tijdschriften uit die tijd. Schönbein schreef dat hij elektriciteit had opgewekt uit de chemische reactie tussen waterstof en zuurstof op plaatjes gemaakt van platina.

Toen de Britse natuurkundige Sir William Robert Grove het artikel van Schönbein las, beseftte hij dat de Zwitser een omgekeerde elektrolyse had uitgevoerd.

Grove maakte vaker waterstof voor zijn experimenten door elektriciteit door water te voeren, dat daarop gesplitst wordt in waterstofgas en zuurstof.

Schönbein had daarentegen waterstof en zuurstof samengevoegd, waarbij juist elektriciteit vrijkwam. Grove bedacht een manier om die ontdekking op een praktische manier te benutten en kwam in 1843 met de eerste galvanische gasbatterij: een aantal buizen met waterstofgas en zuurstof die samen met enkele andere stoffen ongeveer 36 uur lang stroom produceerden. Deze batterij was de voorloper van wat nu de brandstofcel heet.

Wat is Waterstof?

Waterstof is het lichtste element op aarde. Het is een kleurloos, reukloos, niet giftig gas. Bij kamertemperatuur en een normale luchtdruk weegt 10 liter waterstofgas slechts 0.9 gram. Als het brandt is de vlam onzichtbaar, tenzij andere verontreinigingen in de vlam aanwezig zijn. De engelse naam, Hydrogen, verwijst naar het Griekse Hydro (water), en Genes(vormend), omdat de reactie van waterstof en zuurstof tot de vorming van water leidt.

Waterstof kan als brandstof worden gebruikt, vergelijkbaar met de toepassing van andere gasvormige brandstoffen. Dit kan zowel voor vervoerstoepassingen, als voor opwekking van elektriciteit en warmte. In vergelijking met andere brandstoffen, zoals aardgas, LPG, benzine, diesel en kolen zijn er zowel evidente voordelen als nadelen aan het gebruik van waterstof verbonden.

Een belangrijk verschil met veel andere brandstoffen is dat waterstof een energiedrager is en geen primaire energiebron. Waterstof zal gemaakt moeten worden uit een andere beschikbare bron. In dat opzicht is waterstof vergelijkbaar met elektriciteit.

Waterstof is in vergelijking met gangbare brandstoffen moeilijk hanteerbaar. Dit wordt veroorzaakt door de lage volumetrische dichtheid van waterstof bij atmosferische omstandigheden. Opslag en transport van waterstof wordt door deze lage dichtheid bemoeilijkt, en kost relatief veel energie.

Zo heeft vloeibaar waterstof een hoge volumetrische energiedichtheid, maar om waterstof vloeibaar te maken moet zij afgekoeld worden tot $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dit koelen kost tot ca 30% van de energie-inhoud van waterstof. Ook het koel houden vergt zeer goede isolatie van de opslagtank.

Comprimeren van waterstof tot een druk van 350 tot zelfs 700 bar leidt ook tot een hoge volumetrische energiedichtheid, maar kost ca 15 - 25% van de energie-inhoud van de waterstof. Daarom zijn alternatieve opslagtechnieken in ontwikkeling die minder energie vergen.

Opslag in de vorm van metaalhydriden, zoals ook al toegepast in nikkel-metaal hydride batterijen, is hier een voorbeeld van.

Er zijn vele mogelijkheden om waterstof te produceren, te distribueren en in te zetten. De keuze voor de bronnen wordt en onder andere bepaald door de beschikbaarheid en kosten van de diverse bronnen, en wat voor andere toepassingen er zijn voor de betreffende bron.

Zo kan men middels elektrolyse waterstof maken uit windenergie, maar dezelfde windenergie kan ook direct als elektriciteit gebruikt worden. Dit laatste leidt over het algemeen tot grotere energiebesparing dan de waterstofroute.

Bij het maken van waterstof wordt niet alle energie van de oorspronkelijke bron omgezet in waterstof. Dit verlies moet later gecompenseerd worden door hogere rendementen in de omzetting, of door andere voordelen.

Het gebruik van waterstof zal voornamelijk plaatsvinden in het vervoer, en in de gecombineerde opwekking van warmte en elektriciteit. Wanneer waterstof beschikbaar is, kan hiervan het meest efficiënt gebruik gemaakt worden door het inzetten van brandstofcellen.

Door de combinatie van waterstof en brandstofcellen in het vervoer worden veel voordelen in één keer geboekt: het vervoer wordt schoon, stil en zuinig. De brandstofprijs wordt niet meer bepaald door de prijs van ruwe olie, en ook als de olie opraakt kunnen we blijven rijden.

Waterstof verschilt in een aantal opzichten van de conventionele brandstoffen. De specifieke eigenschappen van waterstof vereisen een daarop toegesneden regelgeving. Vanuit veiligheidsoogpunt lijkt waterstof niet veel voordelen te bieden boven LPG, het is eerder een uitdaging door goede regelgeving toch een veilig gebruik te kunnen afdwingen.

Een belangrijke rol is weggelegd voor detectiemethodieken voor ontsnappend waterstof, vanwege de onmogelijkheid om het met de zintuigen waar te nemen.

Wat verschillen tussen waterstof en conventionele brandstoffen zijn:

- Waterstof heeft een lage ontstekingsenergie: 0.02 mJ (vergelijk aardgas: 0.3 mJ). Om dit in perspectief te plaatsen: de vonkjes die ontstaan bij het uittrekken van een kunststof trui hebben een energie van ca. 0,1 mJ
- Waterstof brandt met een onzichtbare vlam
- Waterstof heeft een breed explosieconcentratiegebied: een lucht/waterstofmengsel kan exploderen bij een volumepercentage waterstof tussen 4 en 75% (aardgas: 5 – 15%); ontsnappen van waterstof in een besloten ruimte dient daarom te worden voorkómen
- Waterstof is geur- en kleurloos
- Waterstof heeft een hoge diffusiegraad en dringt door vele materialen heen
- Er is bij waterstof grote kans op (kleine) lekkages

Bij de verbranding van een kilogram waterstof komt 141,85 megajoule energie vrij, ofwel drie keer zoveel als bij de verbranding van een kilo aardgas. Omdat waterstof een lage dichtheid heeft (ongeveer veertienmaal zo licht als lucht) is de verbrandingswaarde van een kubieke meter waterstofgas echter slechts twaalf megajoule, en dat is slechts een derde van de verbrandingswaarde van net zo'n hoeveelheid aardgas.

Zijn fysische eigenschappen maken waterstof weliswaar inzetbaar op alle gebieden waar ook aardgas wordt gebruikt, maar door de lage dichtheid van waterstof ten opzichte van aardgas zijn er grotere hoeveelheden vereist om hetzelfde vermogen af te leveren. Dit houdt onder andere in dat leidingdiameters bij dezelfde druk groter moeten zijn of dat er een groter drukverschil over een leiding moet zijn.

Leidingdiameters hoeven echter niet dramatisch toe te nemen; door een leiding met een dubbele diameter te kiezen kan bij een geschikte druk immers zes keer zoveel gas stromen.

Het mag duidelijk zijn dat de bestaande aardgasleidingen in huis niet geschikt zijn voor waterstofgas.

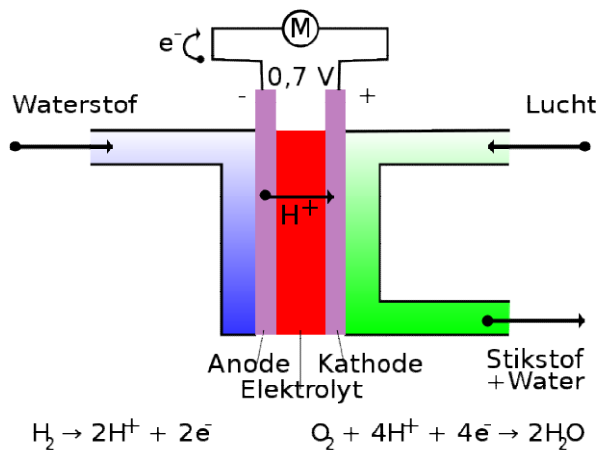
Tabel van Mendeljev

Periodiek Systeem van de Elementen

1		2										13										14										15										16										17										18									
waterstof 1 H <small>[1,007; 1,009]</small>		beryllium 4 Be <small>9,012</small>										boor 5 B <small>[10,80; 10,83]</small>										koolstof 6 C <small>[12,00; 12,02]</small>										stikstof 7 N <small>[14,00; 14,01]</small>										zuurstof 8 O <small>[15,99; 16,00]</small>										fluor 9 F <small>19,00</small>										helium 2 He <small>4,003</small>									
lithium 3 Li <small>[6,938; 6,997]</small>		magnesium 12 Mg <small>24,31</small>										aluminium 13 Al <small>26,98</small>										silicium 14 Si <small>[28,08; 28,09]</small>										fosfor 15 P <small>30,97</small>										zwavel 16 S <small>[32,0; 32,06]</small>										chloor 17 Cl <small>[35,44; 35,46]</small>										argon 18 Ar <small>39,95</small>									
kalium 19 K <small>39,10</small>		calcium 20 Ca <small>40,08</small>		scandium 21 Sc <small>44,96</small>		titaan 22 Ti <small>47,87</small>		vanadium 23 V <small>50,94</small>		chromium 24 Cr <small>52,00</small>		mangaan 25 Mn <small>54,94</small>		ijzer 26 Fe <small>55,85</small>		kobalt 27 Co <small>58,93</small>		nikkel 28 Ni <small>58,69</small>		koper 29 Cu <small>63,55</small>		zink 30 Zn <small>65,38(2)</small>		gallium 31 Ga <small>69,72</small>		germanium 32 Ge <small>72,63</small>		arsen 33 As <small>74,92</small>		seleen 34 Se <small>78,96(3)</small>		broom 35 Br <small>79,90</small>		krypton 36 Kr <small>83,80</small>																																					
rubidium 37 Rb <small>85,47</small>		strontium 38 Sr <small>87,62</small>		yttrium 39 Y <small>88,91</small>		zirkonium 40 Zr <small>91,22</small>		niobium 41 Nb <small>92,91</small>		molybdeen 42 Mo <small>95,96(2)</small>		technetium 43 Tc <small>101,1</small>		ruthenium 44 Ru <small>101,1</small>		rhodium 45 Rh <small>102,9</small>		palladium 46 Pd <small>106,4</small>		zilver 47 Ag <small>107,9</small>		cadmium 48 Cd <small>112,4</small>		indium 49 In <small>114,8</small>		tin 50 Sn <small>118,7</small>		antimoon 51 Sb <small>121,8</small>		jood 52 I <small>126,9</small>		xenon 54 Xe <small>131,3</small>																																							
cesium 55 Cs <small>132,9</small>		barium 56 Ba <small>137,3</small>		lanthaniden 57-71		hafnium 72 Hf <small>178,5</small>		tantaal 73 Ta <small>180,9</small>		wolfram 74 W <small>183,8</small>		renium 75 Re <small>186,2</small>		osmium 76 Os <small>190,2</small>		iridium 77 Ir <small>192,2</small>		platina 78 Pt <small>195,1</small>		goud 79 Au <small>197,0</small>		kwik 80 Hg <small>200,6</small>		thallium 81 Tl <small>[204,3; 204,4]</small>		lood 82 Pb <small>207,2</small>		bismut 83 Bi <small>209,0</small>		polonium 84 Po		astaat 85 At		radon 86 Rn																																					
francium 87 Fr		radium 88 Ra		actiniden 89-103		rutherfordium 104 Rf		dubnium 105 Db		seaborgium 106 Sg		bohrium 107 Bh		hassium 108 Hs		meitnerium 109 Mt		darmstadtium 110 Ds		roentgenium 111 Rg		copernicium 112 Cn		nihonium 113 Nh		flerovium 114 Fl		moscovium 115 Mc		livermorium 116 Lv		tennessine 117 Ts		oganesson 118 Og																																					
lanthaan 57 La <small>138,9</small>		cerium 58 Ce <small>140,1</small>		praseodymium 59 Pr <small>140,9</small>		neodymium 60 Nd <small>144,2</small>		promethium 61 Pm		samarium 62 Sm <small>150,4</small>		europium 63 Eu <small>152,0</small>		gadolinium 64 Gd <small>157,3</small>		terbium 65 Tb <small>158,9</small>		dysprosium 66 Dy <small>162,5</small>		holmium 67 Ho <small>164,9</small>		erbio 68 Er <small>167,3</small>		thulium 69 Tm <small>168,9</small>		ytterbium 70 Yb <small>173,1</small>		lutetium 71 Lu <small>175,0</small>																																											
actinium 89 Ac		thorium 90 Th <small>232,0</small>		protactinium 91 Pa <small>231,0</small>		uranium 92 U <small>238,0</small>		neptunium 93 Np		plutonium 94 Pu		americium 95 Am		curium 96 Cm		berkelium 97 Bk		californium 98 Cf		einsteinium 99 Es		fermium 100 Fm		mendelevium 101 Md		nobelium 102 No		lawrencium 103 Lr																																											

Werkingsprincipe brandstofcel

Aan de kant van de negatieve elektrode de anode genoemd wordt waterstof gas toegevoegd. De waterstof moleculen worden onder invloed van een katalysator gesplitst in elektronen en waterstof ionen.



De elektrode is veelal gemaakt van een geleidend koolstof weefsel, met daarop bijvoorbeeld platina als katalysator. De elektronen kunnen niet door het elektrolyt, omdat deze een elektrische isolator is. De elektronenstroom gaat daarom door de bedrading naar een belasting en daarna naar de kathode.

Bij de kathode worden de elektronen gebruikt om zuurstof moleculen te splitsen in zuurstof ionen. De ionen verplaatsen zich door het membraan, want het membraan fungeert als een elektrolytische oplossing in water. Aan de kunststof polymeren van het membraan bevinden zich zuur groepen die ionen kunnen doorgeven daarvoor dient het membraan vochtig te zijn.

De ionen reageren daarna met de zuurstof ionen aan de kant van de kathode van de brandstofcel. Hierbij ontstaat waterdamp als afvalproduct, deze wordt afgevoerd met de toegevoegde lucht.

De cel kan een spanning van ongeveer 0,7Volt produceren, de stroom is afhankelijk van het oppervlak van de cel. Om een gewenste hogere spanning te krijgen kunnen meerdere cellen in serie geschakeld worden. Meerdere cellen in serie wordt een stack genoemd.