

Elektrolyse - Historische Entwicklung und heutige Anwendungen

Florian Stainer – Studienstiftung PRO SCIENTIA Graz

Vortrag am 13.11.2024 in Graz

Entstehung und Entwicklung

Elektrolyse ist ein elektrochemischer Prozess, bei dem relativ stabile Bindungen aufgebrochen werden und neue, weniger stabile Bindungen entstehen können. Die Produkte sind reaktiver als die Ausgangsstoffe, weshalb die Reaktion nur durch einen äußeren Zwang ablaufen kann. Dieser Zwang wird durch eine äußere Stromquelle ermöglicht, wodurch innerhalb der Elektrolysezelle eine Spannung aufgebaut wird und, sobald die Reaktion abläuft, ein Stromfluss entsteht.

Möglich wurde die Durchführung erster Elektrolyseversuche durch die Entwicklung der ersten Batterie durch Alessandro Volta (1745-1810) im Jahr 1799.¹ Diese Batterie nutzte das elektrochemische Potential zwischen Kupfer und Zink.



Abbildung 1: Links: Volta'sche Säule bestehend aus Zink- und Kupferplatten getrennt durch in Elektrolyten getränktem Stoff. Als Elektrolyt wurde z.B. verdünnte Schwefelsäure verwendet.² Rechts: Volta bei der Präsentation seiner Erfindung bei Napoleon.³

Kommen beide Elemente mit einem Elektrolyten, also einer Flüssigkeit, die nur Ionen, aber keine Elektronen leitet, in Kontakt und werden beide Elemente an einen Verbraucher angeschlossen, so entsteht innerhalb der Zelle ein Ionenstrom und außerhalb ein Elektronenstrom. Die Triebkraft dieses Prozesses ist der Unterschied in den Redoxpotentialen der beiden Aktivmaterialien, Kupfer und Zink, der die Elektronen in eine

bestimmte Richtung zwingt. Die Volta'sche Säule ist eine galvanische Zelle. Diese funktioniert im Prinzip gegenteilig zu einer Elektrolysezelle, bei der Energie von außen zugeführt wird. Diese revolutionäre Erfindung ermöglichte es Forschern elektrischen Strom zu erzeugen, der über längere Zeit konstant blieb. Nur kurze Zeit später wurden die ersten Arbeiten zu Elektrolyse-Experimenten veröffentlicht. 1800 demonstrierte Johann W. Ritter, dass bei der Zersetzung von Wasser durch Elektrolyse zwei Gase im Verhältnis 2:1 entstehen.⁴ Durch das Verbrennen von weißem Phosphor konnte er das eine Gas als Sauerstoff und das andere Gas, von dem doppelt so viel vorhanden war, über die Knallgas-Probe als Wasserstoff identifizieren.

Elektrolyse lässt sich auch an geschmolzenen Salzen durchführen. In der Schmelze können sich die Ionen frei bewegen. Wird ein ausreichend hohes Potential angelegt, so werden die Kationen (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} etc.) zu Alkali und Erdalkalimetallen reduziert und die Anionen oxidiert (z.B. Cl^- zu elementarem Chlorgas). Ab 1806 konnte der Brite Humphry Davy mit dieser Methode erstmals die Elemente Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und später auch Chlor isolieren und deren Existenz als eigenständiges Element beweisen.⁵ Die Theorie hinter der Elektrolyse wurde erst einige Jahre später, 1831, von Michael Faraday, dem Assistenten von Davy, untersucht und publiziert. Seine Definitionen der Kathode als Elektrode, an der die Kationen reduziert bzw. der Anode als Elektrode, an der die Anionen oxidiert werden, gelten bis heute.⁶ Mit den Faradayschen Gesetzen beschrieb er den Zusammenhang zwischen der elektrochemisch abgeschiedenen Masse eines Elements und der dabei aufzuwendenden Ladung.

Industrielle Nutzung

Die Nutzung der Elektrolyse blieb lange Zeit auf die Forschung beschränkt. Erst als die Erfindung von Generatoren in den 1870ern und der Bau von Dampf- und Wasserkraftwerken die Produktion von großen Mengen an Strom möglich machte, wurde die Elektrolyse auch in der Industrie eingesetzt. Bis heute werden wichtige Grundchemikalien über diesen Weg hergestellt. Jährlich werden beispielsweise über 100 Mio. Tonnen Chlorgas⁷ und über 80 Mio. Tonnen Natronlauge⁸ über die Chlor-Alkali-Elektrolyse produziert. Aluminium wird durch Elektrolyse einer Aluminiumoxid-Kryolit-Schmelze gewonnen. Rohkupfer wird durch Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung erst oxidiert, gelöst und dann als Reinkupfer elektrolytisch abgeschieden und so von anderen Metallen getrennt (siehe Abb. 2).

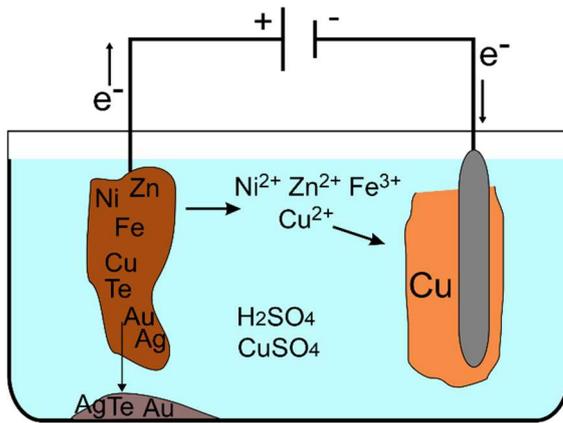
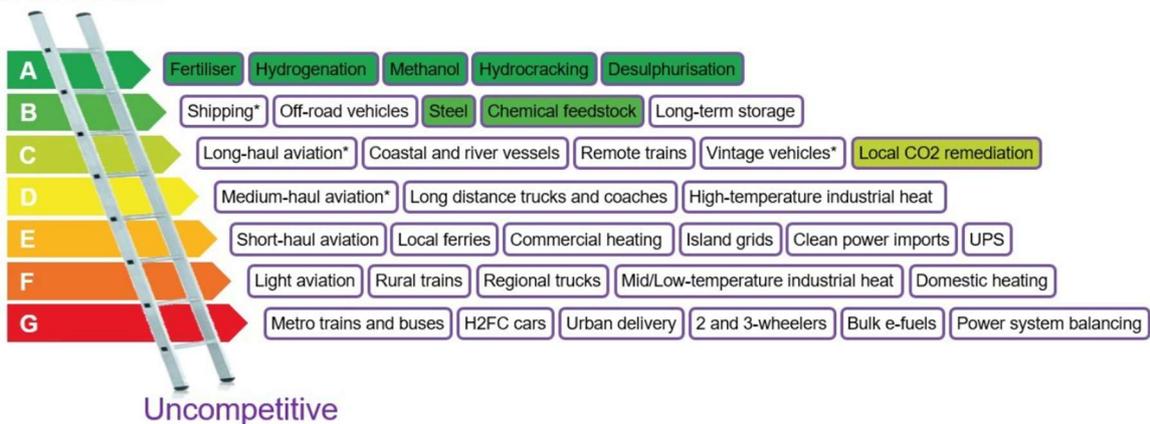


Abbildung 2: Elektrolytische Abscheidung von Reinstkupfer. Das Rohkupfer wird an der Anode oxidiert und gemeinsam mit unedleren Metallen aufgelöst, während die edleren Metalle nicht oxidiert werden und als Feststoffe zu Boden sinken. Das Kupfer wird an der Kathode wieder reduziert, während die anderen Metallionen in Lösung bleiben.

Wasserstoffproduktion

Eine bedeutende Rolle bekommt die Elektrolyse auch in der Produktion von Wasserstoff. Herkömmlich wird dieser größtenteils über die Dampfreformierung aus Erdgas hergestellt (grauer Wasserstoff).⁹ Das Elektrolyseverfahren ermöglicht es, Wasserstoff durch erneuerbare Energie zu erzeugen. Dieser grüne Wasserstoff gilt als Schlüsseltechnologie in der Energiewende, da er nicht nur direkt als emissionsarmer Brennstoff verwendet werden kann, sondern auch in der Herstellung anderer Energieträger oder Chemikalien wie etwa Ammoniak, Methanol, e-fuels etc. benötigt wird. In Abb. 3 sind Anwendungen für grünen Wasserstoff aufgelistet, sortiert nach ihrer energetischen Wirtschaftlichkeit.

Unavoidable



* Via ammonia or e-fuel rather than H2 gas or liquid

Source: Liebreich Associates (concept credit: Adrian Hiel/Energy Cities)

Abbildung 3: „The clean hydrogen ladder“ Verwendungszwecke von Wasserstoff sortiert nach prognostizierter Wirtschaftlichkeit.¹⁰

Die Reaktion geschieht innerhalb eines Elektrolyseurs, dem Gegenstück der Brennstoffzelle (siehe Abb. 4). Dabei wird Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Abhängig vom Elektrolyten, der die beiden Elektroden trennt, werden entweder Protonen (H^+) oder Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) transportiert. Jeweils zwei Protonen reagieren an der Kathode unter Aufnahme zweier Elektronen (Reduktion) zu einem Wasserstoffmolekül, während zwei Sauerstoff-Ionen unter Abgabe von vier Elektronen (Oxidation) zu einem Sauerstoffmolekül reagieren. Als Elektrolyt für PEM-Elektrolyseure/Brennstoffzellen werden Membranen aus Nafion, einer Modifizierung von Teflon mit Sulfonsäuregruppen, verwendet, die nur für Protonen durchlässig sind. Dieses Material ermöglicht äußerst hohe Leitfähigkeiten, kann aber nur bis etwa $190\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden. PEM-Brennstoffzellen werden zum Beispiel in Wasserstoffautos eingesetzt, da sie vergleichsweise klein und leicht gebaut werden können. In industriellen Elektrolyseuren und Brennstoffzellen sind höhere Temperaturen jedoch wünschenswert, da sich dadurch der Wirkungsgrad erhöhen lässt. Dazu werden keramische Elektrolyte verwendet. Bei höheren Temperaturen ($>600\text{ }^\circ\text{C}$) ermöglichen Sauerstoffleerstellen in diesen Materialien den Transport von Oxidionen. Ein weiterer Vorteil von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Solid oxide fuel cells) ist die Möglichkeit, auch Biogas oder Synthesegas aus der Vergasung von Biomasse anstelle von reinem Wasserstoff als zu verwenden.¹¹

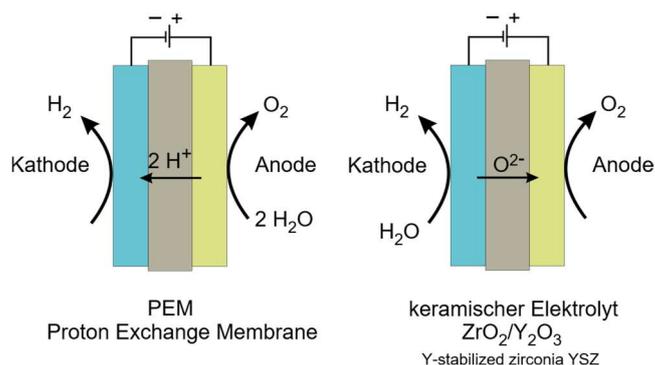


Abbildung 4: Schema eines PEM-Elektrolyseurs und eines keramischen Hochtemperatur-Elektrolyseurs. Die Polymermembran in den PEM-Zellen ermöglicht eine hohe Ionenleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen ($20\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$), während keramischer Elektrolyte erst bei hohen Temperaturen ($>800\text{ }^\circ\text{C}$) verwendet werden, dort aber höhere Effizienzen liefern. Brennstoffzellen sind sehr ähnlich aufgebaut, die Reaktionen verlaufen lediglich in die Gegenrichtung.

Aktuelle Forschung

Im Bereich der Festkörperchemie beschäftigt man sich seit Langem mit Materialien, die Protonen oder Sauerstoff-Ionen leiten können. Da für den Transport von Sauerstoff-Ionen höhere Temperaturen notwendig sind, werden aktuell Materialien erforscht, die auch Protonen leiten können, dabei aber höhere Temperaturen aushalten als Polymere. Dabei ist es wichtig zu verstehen, wie sich Protonen durch die Struktur bewegen können. Eine einfache Methode zur Strukturaufklärung einer festen chemischen Verbindung ist die Röntgendiffraktometrie. Dabei wird die Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt, wodurch ein Interferenzmuster erzeugt wird, aus dem man die Abstände zwischen den Atomen ermitteln kann.

Da Protonen selbst aber keine Elektronen besitzen, sind sie in der Röntgendiffraktometrie quasi unsichtbar. Für Protonen benötigt man daher Neutronenstrahlung, da Neutronen an den Atomkernen gebeugt werden. Diese Methode ist aber vergleichsweise aufwendig, da es nur wenige Quellen von Neutronenstrahlung gibt. Alternativ kann man Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) für die Strukturaufklärung und die Dynamik von Protonen verwenden, da Protonen ein extrem gutes NMR-Signal liefern.

In meiner Arbeit beschäftige ich mich hauptsächlich mit der Erforschung der Ionendynamik von solchen Festkörperelektrolyten mittels NMR. Dabei kann man die Energiebarrieren bestimmen, die die Protonen überwinden müssen, wenn sie durch das Kristallgitter dieser Materialien diffundieren. Außerdem lassen sich Diffusionskoeffizienten bestimmen, die zum Vergleich mit anderen Methoden, wie zum Beispiel Impedanzspektroskopie, herangezogen werden können.

Literatur

¹ <https://www.biodiversitylibrary.org/item/60966#page/52/mode/1up> [05.01.25]

² https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pila_di_Volta_01.jpg [05.01.2025]

³ Italian physicist Alessandro Volta (1745-1827), demonstrating his pile (battery) to Napoleon in Paris, 1801. From *Le Petit Journal* 1901

⁴ https://www.uniulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Didactics/Geschichte_der_Elektrochemie/modern/ritter3.html [05.01.2025]

⁵ https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Didactics/Geschichte_der_Elektrochemie/modern/davy.html [05.01.2025]

⁶ Faraday Michael, VI. Experimental researches in electricity.-Seventh Series. *Phil. Trans. R. Soc.* 124:77–122.

⁷ <https://www.statista.com/statistics/1310477/chlorine-market-volume-worldwide/> [05.01.2025]

⁸ <https://www.chemanalyst.com/industry-report/caustic-soda-market-681> [05.01.2025]

⁹ <https://www.ewe.com/de/zukunft-gestalten/wasserstoff/die-farben-des-wasserstoffs> [05.01.2025]

¹⁰ <https://www.liebreich.com/the-clean-hydrogen-ladder-now-updated-to-v4-1/> [05.01.2025]

¹¹ Zhang W, Hu YH. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices. *Energy Sci Eng.* 2021; 9: 984–1011. <https://doi.org/10.1002/ese3.886>