



Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse

Paul Peter Paciok

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 420

ISBN 978-3-95806-320-4

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode bei der Polymer- elektrolyt-Wasserelektrolyse

Paul Peter Paciok

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 420

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-320-4

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel der Arbeit	4
1.2	Vorgehensweise	4
2	Grundlagen	7
2.1	Stand der Technik und Forschungsschwerpunkte der PEM Wasserelektrolyse	7
2.2	Elektrochemische Grundlagen	10
2.2.1	Kinetik der Elektrodenreaktionen	10
2.3	Die Wasserstoffentstehungsreaktion	12
2.3.1	Reaktionsmechanismus	13
2.3.2	Elektronische Struktur und katalytische Eigenschaften	14
2.4	Ansätze zur Reduktion des Platinanteils	16
2.4.1	Erhöhung der Katalysatorausnutzung	17
2.4.2	Substitution des Platins durch edelmetallfreie Katalysatoren	18
2.4.3	Katalysatorgrundtypen	19
2.4.4	Substitution des Platins mit anderen Katalysatoren auf Edelmetallbasis	19
2.4.5	Reduktion des Platingehaltes durch neuartige, platinbasierte Katalysatoren	20
2.5	Degradationsuntersuchungen an Kathoden von PEM-Elektrolyseuren	22
2.5.1	Langzeituntersuchungen an PEM-Elektrolyseuren	23
2.5.2	Degradationsmechanismen von kohlenstoffgetragerten Platinkatalysatoren	24
2.6	Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen	30
3	Messmethoden	33
3.1	Physikochemische Messmethoden	33
3.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie	33
3.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	34
3.1.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	35
3.2	Elektrochemische Messmethoden	36
3.2.1	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche	36

3.2.2	Bestimmung der Austauschstromdichte	37
3.2.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie	40
4	Experimentelles	41
4.1	Verwendete Chemikalien	41
4.2	Synthesen	41
4.2.1	Synthesevorschrift der Legierungskatalysatoren	41
4.2.2	Säurebehandlung der Platinlegierungskatalysatoren	42
4.3	Physikochemische Untersuchungen	42
4.3.1	Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren	42
4.3.2	Röntgendiffraktometrie	43
4.3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	43
4.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie	43
4.3.5	Rastertransmissionselektronenmikroskopie	44
4.4	Elektrochemische Untersuchungen mit dem Dreielektrodenaufbau	44
4.4.1	Verwendete Lösungen und Reinigung der Glasgeräte	44
4.4.2	Dreielektrodenmesszelle	44
4.4.3	Verwendete Geräte	45
4.4.4	Präparation der Messelektroden	45
4.4.5	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche	46
4.4.6	Bestimmung der Austauschstromdichte	46
4.4.7	Bestimmung der Aktivierungsenergie	47
4.4.8	Identical location TEM	47
4.5	Elektrochemische Untersuchungen in Elektrolysezellen	49
4.5.1	Herstellung der katalysatorbeschichteten Membranen	49
4.5.2	Zusammenbau der Elektrolysezellen	50
4.5.3	Einfahren der katalysatorbeschichteten Membran in einem Elektrolyseteststand	50
4.5.4	Messungen der Polarisationskurven	51
4.5.5	Beschleunigter Alterungstest	51
5	Katalysatoren	53
5.1	Ranking der kommerziellen Katalysatoren	53
5.1.1	Physikochemische Eigenschaften der Katalysatoren	53
5.1.2	Elektrochemische Eigenschaften	57
5.2	Ranking der selbsthergestellten Katalysatoren	64
5.2.1	Physikochemische Charakterisierung	64
5.2.2	Elektrochemische Evaluierung der Katalysatoren	70
5.3	Zusammenfassung	77

6	Reduktion des Platinanteils in der Kathode	79
6.1	Reduktion des Platingehaltes der Kathode	79
6.1.1	Reduzierung des Platingehaltes der Kathode mittels neuartiger Katalysatoren	90
6.2	Zusammenfassung	94
7	Degradationsuntersuchungen	97
7.1	Untersuchung zur Stabilität der Katalysatoren unter realen Bedingungen . . .	97
7.2	Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatordegradation	112
7.2.1	Bestimmung des Messfehlers der IL-TEM-Methode	113
7.2.2	Auslagerungsversuch	114
7.2.3	Simulation der unterschiedlichen Betriebsweisen eines PEM-Elektrolyseurs	115
7.2.4	Einfluss des Potentials auf die Partikelmigration	120
7.3	Zusammenfassung	126
8	Diskussion	129
8.1	Der ideale Partikeldurchmesser	129
8.2	Degradationsmechanismus	131
8.3	Neue Katalysatoren	133
9	Zusammenfassung	135
10	Abkürzungen	139
11	Formelzeichen	141
	Literaturverzeichnis	141
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	150
A	XPS-Messungen	173
B	TEM-Aufnahmen	177
B.1	Anhang zum Kapitel Untersuchung zur Stabilität der Katalysatoren unter realen Bedingungen	177
B.2	Anhang zum Kapitel Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatordegradation	181

C Elektrochemische Untersuchungen	185
C.1 Polarisationskurven	185

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 420
ISBN 978-3-95806-320-4