

Preparation and Characterization of Novel Oxide Catalysts for Fuel Cell Applications

Autor práce: Mgr. Ivan Khalakhan

Vedoucí práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Oponent: Mgr. Zdeněk Strýhal Ph.D.

Obecná charakteristika

Autor vypracoval disertační práci (dále jen práce) v celkovém rozsahu 94 stran, přičemž vlastní text práce je na 72 stranách. Text je doplněn 54 obrázky a 7 tabulkami. V textu je odkazováno na 115 zdrojů, jejich seznam je uveden. Text je až na český abstrakt psán v anglickém jazyce.

Práce je členěna do čtyř částí. První část práce obsahuje motivační informace zdůvodňující dále popisované experimenty. Jsou popsány základní funkční principy palivových článků a význam katalyzátorů v nich. Druhá část práce popisuje experimentální a analytické metody použité v práci. Popis vlastních experimentů je v části 3, která má rozsah 49 stran. Tato část je dále rozčleněna do dvou kapitol popisujících katalyzátory na bázi CeO_2 a PtO_x .

Hodnocení práce

Předložená disertační práce se zabývá originálním a aktuálním tématem. Výzkum v oblasti katalyzátorů použitelných v palivových článcích se jeví jako perspektivní a užitečný. Spektrum použitých experimentálních a analytických technik pro řešení dané problematiky je zvoleno dobře a odpovídá vytyčeným cílům.

Rozsah textu lze považovat za přiměřený a odpovídá běžnému rozsahu prací s podobným zaměřením. Rozčlenění do částí je provedeno způsobem obvyklým pro vědeckou práci a text nepostrádá žádné zásadní části. Autor většinou vhodně doplňuje text přiměřeným množstvím dostatečně kvalitních obrázků.

Hlavním přínosem práce je množství užitečných a kvalitních experimentálních výsledků v oblasti katalyzátorů na bázi CeO_2 a PtO_x s velkým povrchem.

Výrazně větší část práce pojednává o magnetronovém naprašování CeO_2 . Autor práce popsal jak lze dosáhnout velké hrubosti u vrstvy CeO_2 na několika typech uhlíkových substrátů. V práci jsou také popsány experimenty poskytující vysvětlení mechanismu růstu hrubých vrstev.

Použitelnost dvou typů vyvinutých katalyzátorů (Pt-CeO_2 a Pt) v palivových článcích byla ověřena, avšak nebyla nijak systematicky studována.

Autor práce prokázal, že se na pokročilé úrovni seznámil použitými experimentálními metodami, zejména se jedná o magnetronové naprašování, SEM, XPS a AFM.

Připomínky k práci

Části *Overview* a *Experimental*

Celkově je jazyková kvalita, čitelnost a srozumitelnost textu prvních dvou částí práce výrazně horší než část popisující vlastní experimenty (část 3). V některých místech je čtení textu velice namáhavé. Pro ilustraci uvádím následující:

- str. 1 odst. 1: Pojem "Global Warming Effect" neexistuje. Buď "Global Warming" a nebo "Greenhouse Effect", složenina obou znamená něco jiného, než chtěl autor říci.
- str. 4 odst. 2: "On the other hand, ..." Není jasné proč odstavec začíná tímto. V předchozím odstavci se explicitně vůbec nemluví o přípravě katalyzátoru, po přečtení znovu se dá tušit, že se patrně mluví o mechanicky umletých prášcích.
- str. 5 odst. 1: "No less attention has been paid..." Tato první věta je zcela zbytečná a nedává čtenáři žádnou cennou informaci. Odstavec by byl lepší bez první věty.
- str. 5: Potřeba "high surface area" je na straně zmíněna 2×, přestože potřeba velkého povrchu u pevných katalyzátorů je obecně zřejmá.
- str. 5 odst. 3: Poslední dvě věty v odstavci lze snadno spojit do jedné s poloviční délkou.
- str. 5 odst. 4: Velmi vágní konstatování užitečnosti studia katalyzátorů pro palivové články.
- str. 6: Název kapitoly "Experimental" je přídavné jméno, podstatné jméno chybí. Korektní název by byl například "Experimental details and methods".
- str. 6 odst. 1: "Different types of target" ... Zde by se hodilo nejdříve uvést, že práce bude hlavně o magnetronovém naprašování, zatím to v práci nezaznělo. Slovo "target" by bylo lepší alespoň uvést jako "sputtering targets".
- str. 6 odst 1: Není uvedena čistota ani jiné bližší údaje o materiálech. Takto uvedený seznam nepřináší čtenáři informace usnadňující čtení práce a nemá smysl se k němu v průběhu čtení vracet. Například "Multiwall carbon nanotubes" je prášek? "Microporous gas diffusion layer" je folie? Z čeho?
- str. 6 odst. 2: "..., mostly ions ..." Není zřejmé jestli jde o primární ionty z plazmatu nebo sekundární ionty z terče.
- str. 6 odst. 2: Několikrát se zbytečně opakuje "magnetron sputtering" ačkoliv je jasné, že se mluví o tom a ne o něčem jiném.
- str. 7 odst. 2: Magnetrony lze třídit podle různých kritérií, není zmíněno, že se zde mluví o třídění podle typu napájení.

- str. 7 odst. 3: Opakuje se generování iontů pomocí neg. napětí, což bylo řečeno už o dva odstavce výš. Opět se zbytečně zdůrazňuje že mluví o "magnetron sputtering". Míchá se vysvětlování obecné funkce magnetronů a omezení DC magnetronu.
- str. 8 odst. 2: "Alternatively, for reactive sputtering other working gases in addition to the argon can be used." Nepovažuji to za adekvátní uvedení pojmu "reactive sputtering". Tato věta částečně vyznívá jako, že pokud chceme provozovat reaktivní naprašování, něco k argonu můžeme přidat, ale nemusíme. Proč neříct například, že v případě použití plynu reagujícího při naprašování s terčem, hovoříme o *reaktivním naprašování*. V poslední větě v odstavci evidentně vyhrazeném popisu reaktivního naprašování je čtenáři tento fakt opět zbytečně připomenut.
- str. 8 obr. 3: Taková nepopsaná fotografie je zbytečná, nemá pro pochopení textu žádnou hodnotu.
- str. 9 odst. 2: Popisuje se co za plyny bylo použito nebo co je v komoře teoreticky možné? Proč zrovna 2.7 Pa? V tom samém odstavci se nelogicky mluví o regulaci složení pomocí výkonu, správně má být odděleno do jiného odstavce.
- str. 9 odst. 3: První věta je evidentně nepřesná, komora má dva magnetrony s vzájemným sklonem 45°. Oba magnetrony tedy nemohou být zároveň paralelně k substrátu. Opět se používá "může být" v popisu zařízení, není jasné jestli bylo toto použito v této práci.
- str. 11 odst. 1: "from any point" mění žádaný význam věty, lepší by bylo "from every particular point".
- str. 12 obr. 5: Smysl obrázku není zřejmý. Nepopsaná fotografie nijak nezlepšuje pochopitelnost sdělovaných informací.
- str. 12 odst. 1: Asi je korektnější uvést, že "BRUKER" je značka výrobce, nebo tento fakt neuvádět, protože zřejmě není podstatný pro analýzu EDS. Proč není stejně uveden například výrobce detektoru sekundárních elektronů? Odlišnost EDS od XPS je nevhodně zmíněna, říká ta věta, že byl použit software ESPRIT, nebo že EDS není tak povrchově citlivá metoda? Je vlastně pro studium katalyzátorů nutné znát hloubkové složení? Zkratka XPS se zde objevuje poprvé a není vysvětlena.
- str. 13 rovnice 2: Není zřejmý důvod k uvedení rovnice, není využita v dalším textu.
- str. 13 obr. 6b: Jedná se o graf síly nebo energie? Pokud se jedná o sílu, jak napovídá písmeno F u svislé osy, při r_0 bych očekával nulovou sílu.
- str. 13 obr. 6b: Graf je zřejmě převzat (mírně upraven) z jiné publikace bez náležité reference (např. *SPM_Guide_0829_05_166.pdf*).
- str. 14 odst. 6: "Find out more in detail about AFM technique you can in ref. [40]." Tuto větu by bylo asi lepší formulovat: "Find more details about AFM technique in ref. [40]." nebo "More details about AFM technique can be found in [40]."
- str. 18 obr. 9: Opět nepopsaná fotografie, nemá pro pochopení textu žádnou hodnotu.
- str. 19: Kapitola 2.3.4 by při stávajícím členění kapitol měla být součástí kapitoly o AFM. Není zřejmé, proč je například metoda EDS popsána uvnitř kapitoly o SEM a měření tloušťky pomocí AFM má vyčleněnou speciální kapitolu.

První kapitola části *Results* (3.1.1.) obsahuje relativně podrobný popis vlastností CeO_2 získaný z literatury a ne z vlastních experimentů. Takový popis patří do první nebo do druhé části.

V celém úvodu (kapitola *Overview*) není jasně řečeno, čím se práce konkrétně zabývá, jaký problém si dal autor za úkol vyřešit.

Část *Results*

Název práce napovídá, že pojednává o katalyzátorech pro palivové články, avšak vyvinuté katalyzátory nebyly speciálně pro tyto aplikace optimalizovány. V práci byla optimalizována plocha katalyzátorů. Jsou popsány jen dva jednotlivé experimenty s palivovými články. Popisované katalyzátory mají téměř jistě mnohem univerzálnější použití než jen v palivových člancích. Také lze konstatovat, že v práci bylo použito hlavně magnetronové naprašování jako metoda pro depozici katalyzátorů. S ohledem na zmíněné skutečnosti se zdá stávající název práce mírně zavádějící a bylo by zřejmě bylo mnohem vhodnější práci nazvat například ve smyslu: Optimization of Active Surface Area of Oxide Catalysts Deposited by Magnetron Sputtering.

Vlastní výsledky jsou popsány poměrně srozumitelně, nicméně je nutné autorovi vytknout styl popisu. Jedná se s určitou nadsázkou o vyprávění příběhu s postupným odhalováním informací, tak jak byly získány v průběhu výzkumu. V průběhu psaní práce byly všechny informace známy, předložení všech výsledků a jejich následná křížová diskuze by byla mnohem vhodnější. Předložení výsledků v časovém sledu dává možnost se přesvědčit o tom, že autor je schopen systematicky deduktivním způsobem vědecky pracovat, nicméně srozumitelnost takového textu pro čitatele, jehož zajímají *jen výsledky*, je špatná. Experimentální kapitoly by byly výrazně srozumitelnější, kdyby měli běžnou strukturu (úvod, hypotéza, exp. podmínky, exp. výsledky, diskuze a závěr). Míchání popisu experimentálních výsledků a diskuze činí čtení nepohodlným. Tyto jsou střídány i během jedné kapitoly (např. strana 53, 66 odst. 1).

V kapitole 3.1.4 na str. 42 zmiňuje autor, že s rostoucí tloušťkou se deponovaná vrstva stává méně porézní. Není zřejmé proč není stejná informace také v komentáři k obrázku 15b (str.27), kde se mluví pouze o úhlu plochy substrátu a ne o depoziční rychlosti.

Jednotlivé kapitoly mají názvy jako "Doping influence" nebo "Support influence", není však řečeno o vlivu na co se zkoumal. V jednotlivých kapitolách není předmět zkoumání jednotný jednou je to složení, jindy hrubost. V práci chybí kapitoly postavené z druhého konce, například typu "Složení vrstev v závislosti na různých podmínkách". Například v kapitole 3.1.5. "Film thickness influence" se také mluví o vlivu tloušťky stejně jako kapitole 3.1.4.2. "Gold doped CeO₂ films" Stávající uspořádání značně znesnadňuje orientaci v práci.

Kapitola 3.1.10 "Fuel cell test" popisuje jeden srovnávací test dvou katalyzátorů (vývojový Pt-CeO₂ vs. komerční PtRu). Tato kapitola neobsahuje žádné srovnání výkonů katalyzátorů připravených za různých podmínek zmíněných v předchozích kapitolách a nepopisuje žádné optimalizace. Pouze jeden experiment se hodí spíše jako motivační kapitola zdůvodňující další experimenty s Pt-CeO₂. Postavená takto na konci působí křečovitě ve smyslu "Takto jsme to jednou na poslední chvíli vyzkoušeli."

Otázky

Strana 19 odst. 4: uvádíte rozlišovací schopnost AFM 0.1 nm jako důvod pro přesnost vašeho měření tloušťky vrstvy. Znamená to tedy, že přesnost vašeho měření tloušťky je také 0.1 nm? Jakou lze

očekávat uvedenou přesnost při hrubosti vašich vrstev jak je znázorněno na ilustračním obrázku 10? Byla prováděna pravidelná kalibrace přístroje AFM?

Obrázky 15b (str.27) a 19 (str. 32) by měli podle zřejmých údajů vypadat podobně (hladká střední část vlákna), proč tomu tak není?

Jak byla měřena hrubost vrstvy deponované na vlákne (7 nm je uvedeno na straně 33 odst. 1)? Byla provedena oprava na křivost vlákna? Má s ohledem na přesnost měření R_a smysl hovořit o vyšší hrubosti ve srovnání s plochým substrátem kde byla naměřena hodnota 6 nm?

Na straně 55 zmiňujete v prvním odstavci, že 10 W není dost na odprášení Ce resp CeO_x avšak pro odprášení O to stačí. Jak si tento jev fyzikálně vysvětlujete? Bylo provedeno zkoumání substrátu pomocí XPS (je tam Ce?) aby se tato domněnka potvrdila? Klesá při nízkých výkonech depoziční rychlost s časem, když, jak se domníváte, dochází postupně k ochuzování terče o odprášitelný povrchový kyslík?

Bylo pozorováno ochuzení deponovaných vrstev oxidů na uhlíkový substrát o kyslík díky reakci kyslíku s uhlíkem za vzniku plyných oxidů, které jsou následně odčerpány?

Proč byla vrstva $CeO_2: Au$ (kap. 3.1.4.2) zkoumána podrobněji (jak uvádíte na začátku) než $CeO_2: Pt$?

Proč nebyla provedena XPS studie $CeO_2: Au$ v závislosti na úhlu depozice jako u $CeO_2: Pt$?

Jak očekáváte, že by se v palivovém článku chovala tenká vrstva Pt naprášená v argonové atmosféře bez následné úpravy pomocí H_2 ? Byl proveden takový test? Jak velký očekáváte vliv pórů u vrstvy upravené H_2 (jaký je nárůst povrchu)?

Jaký je fyzikální důvod pro závislost struktury Pt vrstvy na její tloušťce (obrázek 52, strana 68)? Jinými slovy: můžete popsat proces kterým dojde k tvorbě pozorovaných struktur u tenké a u silné vrstvy?

Závěr

Domnívám se, že autor práce prokázal schopnost vědecky pracovat, řešit problémy a dostatečně referovat o výsledcích experimentů o čemž svědčí také 11 originálních publikací v recenzovaných časopisech. Přes formální nedostatky považuji práci vhodnou k obhajobě.

V Chemnitz, 15.5.2013

.....

Mgr. Zdeněk Strýhal Ph.D.