Oponentský posudek disertační práce

Mgr. Roman Fiala

Investigation of new catalysts for polymer membrane fuel cells

Roman Fiala se ve své disertační práci zabýval přípravou, charakterizací a testováním různých druhů katalyzátorů s nízkým obsahem platinových kovů pro použití v nízkoteplotních palivových článcích s protonově vodivou membránou. Na vývoj katalyzátorů se sníženým obsahem platinových kovů se v současné době upírá pozornost řady předních světových výzkumných pracovišť. Důvodem jsou vysoká cena a omezená dostupnost katalyzátorů na bázi platinových kovů, které představují „state of art" katalyzátory pro nízko- a středněteplotní palivové články. Z tohoto pohledu je tedy práce a její téma vysoce aktuální.

Celkově je práce členěna logicky a přehledně a její obsah je na vysoké úrovni. Text je většinou stručný, ale výstižný a smysluplný. Za jednu z hlavních silných stránek považuju komplexní přístup k řešeným problémům. Jako příklad můžu uvést kombinaci informací získaných pomocí elektrochemických experimentálích technik (cyklická voltametrie, elektrochemická impedanční spektroskopie), charakterizačních technik (SEM, HR TEM, AFM) a spektroskopických technik (XPS, XANES). Experimenty byly provedeny jak v klasickém tříelektrodovém uspořádání, tak přímo v palivovovém článku. Následně byly katalyzátory o různém složení porovnány z hlediska jejich (specifické) aktivity, přičemž získaná korelace přináší řadu zajímavých zobecnění. Celkově jsou výsledky získané autorem velmi zajímavé (troufám si je označit za excelentní) a dobře vyhodnocené, navíc byly publikovány v řadě recenzovaných publikovaných časopisů. Ačkoliv stále ještě zbývá ověřit dlouhodobou stabilitu studovaných katalyzátorů, mají tyto katalyzátory obrovský potenciál z hlediska jejich uplatnění v palivových článcích. Nelze také opomenout, že autor (mimo provedení obrovského množství experimentů) řadu použitých testovacích aparatur sám navrhl a uvedl do provozu. Jejich kvalitu potvrzuje skutečnost, že jsou nyní komerčně dostupné a lze je nalézt v řadě renomovaných pracovišť. Pokud bych měl práci něco vytknout, tak by to byla nižší úroveň anglického jazyka, jež čtenáři místy komplikuje pochopení textu, avšak v celkovém kontextu je to minoritní nedostatek. Dále snad lze zmínit přílišná stručnost v některých částech diskuze, ale to lze s ohledem na značné množství diskutovaných dat odpustit.

Jako téměř v každé práci podobného rozsahu, i zde lze najít pár překlepů a formálních nedostatků. Níže je uvedeno několik příkladů a dotazů:

1. strana 13: „Good proton conductivity..." Souhlasím, že protonová vodivost je u oxidu kovu, sloužícího jako matrice pro imobilizaci atomů/iontů Pt výhodou, je ale opravdu protonová vodivost nezbytná pro zajištění katalytické aktivity takového materiálu?

2. strana 13: Šipka uvedená v rovnici (3.2) je podle IUPAC vyhrazena pro popis rezonančních struktur. Jedná se o formalizmus, ale v odborné literatuře je vhodné tyto zásady dodržovat.

3. strana 17: několikrát použito, „anode/cathode electrode", je zřejmé, že slovo „electrode" je zde nadbytečné; „membrane is an insulator" toto tvrzení je samozřejmě poněkud povrchní/nevhodné, je vhodnější pracovat s termíny elektronově/iontově nevodivý.

4. strana 18: „However, this reaction needs two more electrons so they are taken from the cathode surface and this way the potential difference between anode and cathode are created.“ Tato věta nedává v kontextu moc smysl.

5. strana 20: „When it reacts on Pt particle and it is dissociated into protons and electrons...“ týká se vodíku. Opět formální poznámka, disociací se označuje rozpad většího celku na několik menších, přičemž produktem můžou být atomy, molekuly, ionty, radikály, ale nikoli elektrony.

6. strana 20: uvedená definice trojfázového kontaktu je zbytečně komplikovaná. Dokázal by autor trojfázový kontakt popsat jednou větou?

7. stana 22, ř. 9: „(increasing the dry weight of the material by up to 50%)“ tato poznámka nedává v kontextu smysl, protože váha membrány v suchém stavu nezávisí na stupni jejího zvlhčení.

8. stana 22, ř. 13: „...$H_5O_2^+$ comprised of an H_3O^+ ion and three H_2O molecules“ Zde nesedí počty atomů v uvedeném iontu.

9. strana 26: neplatný odkaz na text v pedposlední větě sekce 6.1.

10. strana 27-29, popis dějů probíhajících při měření CV je poněkud zavádějící: „... the voltage is stil too low to attract the anions...“ zde lze uvést, že i když na voltamogramu není patrný pík, neznamená to, že u povrchu elektrody nejsou přítomny ionty (ať už kationty či anionty) . A dotaz k zamyšlení: Jaké anionty budou přítomny u (Pt) elektrody v PEM FC systému?

„...the voltage is still too high to attract the cations from the electrolyte but already low to attract anions“ nevodná formulace, napětí nepřitahuje anionty/kationty. Při diskuzi by bylo by vhodné rozlišovat mezi adsorpcí a adsorpcí spojenou s přenosem elektronu.

„When the voltage reaches the thermoneutral voltage for electrolysis (1.45 V) the oxygen evolution startes to be possible“. **S tímto** tvrzením **nelze** z pohledu termodynamiky **souhlasit**!!! Prosím autora o opravu/doplnění této informace v rámci obhajoby. Z mého pohledu se jedná o největší chybu obsaženou v této disertační práci!!!

„It should be noticed that the difference between oxidizing and reducing peak of Pt is equal to 0.81 − 0.75 = 0.6V which is in agreement with theory: 2.3RT zF = 59mV (at 25 ◦C) for one electron (z = 1) reversible redox couple.“ Pomineme překlep „0,6“ místo „0,06“. S tímto rozborem nemohu souhlasit, protože v literatuře je známo, že uvedený rozdíl potenciálů píků se mění se stupněm naoxidování Pt elektrody. Navíc, nelze výše uvedenou rovnici pro tento případ využít, protože zde u elektrody nevzniká koncentrační gradient reaktantů a produktů, resp. nedochází k omezení transportem hmoty oxidované/redukované látky v roztoku elektrolytu.

11. Obr. 6.3 dole a rovnice (6.3) – Význam oblasti CV vyznačené červeně (a označené Q_H) na Obr. 6.3 nesouhlasí s významem Q_H je v rovnici (6.3).

12. strana 30, ř. 10: „The current corresponds to crossover effect is obtained as current at potential in the middle of the region of hydrogen adsorption/desorption, at 0.22 V, where the hydrogen adsorption and desorption are in the balance.“ Toto vysvětlení se mi nezdá správné, při kterémkoli potenciálu v oblasti UPD bude adsorpce a desorpce vodíku v rovnováze, protože se jedná o děj rychlý.

Poslední odstavec sekce 6.3: Velká část této diskuze je velmi zvláštní, nevím, zda jde o nevhodné použití termínů – adsorpce, desorpce, disociace nebo špatné pochopení celého děje. Prosím o upřesnění principu v rámci obhajoby.

12. strana 30: „The amplitude of wave should be low to prevent an influence of chemical processes,...“ Jak je tato poznámka myšlena, o jaké chemické procesy se jedná?

13. strana 43, Obr. 9.1. Na ose x má být vyneseno napětí a nikoliv potenciál, jedná se o 2-elektrodový systém, kde obě elektrody jsou proudové zatížené a jejich potenciál je tedy odlišný od potenciálu rovnovážného.

14. Testování stability bylo provedeno pomocí pulzů při plném zatížení, jak dlouhému času odpovídá např. 1000 cyklů?

15. Obr. 12.7: popis obrázků (pravý a levý) je v rozporu s příslušnou diskuzí v textu. Je správně popis obrázku nebo diskuze?

16. Z textu není zřejmé, jaký byl důvod výběru WO_x pro studium.

17. Obr. 16.4: Bylo by vhodné diskutovat pokles proudu v kontextu naměřených impedančních spekter. Jak stabilní je katalyzátor při zátěži konstantním proudem v porovnání s testováním pulzy „plný výkon – bez zátěže“?

18. strana 90, odstavec 3: Je známo, že i velmi nízký obsah Pt umožňuje dosažení poměrně vysokého výkonu FC. Přebytek kovové Pt se však do systému přidává pro potlačení efektu degradačních procesů, které zahrnují Ostwaldovo zrání, rozpouštění Pt a její akumulace v PEM atd. Jak z tohoto pohledu odhadujette stabilitu katalyzátorů, kde je Pt „atomárně“ dispergovaná v matrici oxidu např. Ce.

19. Obr. 16.7: extrapolace provedená přes několik řádů proudových hustot je zřejmě velmi nepřesná. Jak hodnotíte odchylku stanovených hodnot výměnných proudových hustot? Extrapolace v případě Pt(1 nm) založená na 2 experimentálních bodech je nepřípustná.

20. strana 99: Podobné materiály na bázi CN_x byly testovány jako nosiče katalyzátorů anody do PEM elektrolyzéru vody. Pro praktické využití je potřebná stabilita po dobu mnoha tisíců (desetitisice) hodin. Očekáváte u vašich materiálů dostatečnou odolnost pro toto použití?

21. strana 105: „It seen that ceria was oxidized in the Nitrogen atmosphere...“ Čím byl Ce oxidován v atmosféře N_2?

22. strana 107, odstavec 2: V jaké formě (oxidační stav) dochází k rozpouštění Ce?

23. Bylo by vhodné o něco více (v kontextu skutečností zjištěných o jejich stabilitě pomocí XPS a XANES v modelovém systému) diskutovat stabilitu katalyzátoru Pt-CeO_x v kontaktu s membránou Nafion při provozu FC.

22. V závěru je zmíněno, že DFT simulace ukazují nízkou aktivační energii adsorpce vodíku na atom Ce. Opravdu je pravděpodobné, že dochází k adsorpci vodíku přímo na Ce?

Z výše uvedených připomínek je patrné, že nejsou zásadního charakteru.

Závěrem konstatuji, že předložená práce Mgr. Romana Fialy splnila stanovené cíle, splňuje kritéria kladená na disertační práci a potvrzuje předpoklady autora k samostatné vědecké práci. Z těchto důvodů doporučuji práci k obhahobě a po úspěšné obhajobě doporučuji udělit autorovi akademický titul Ph.D.

V Praze 25.11.2017 Ing. T. Bystroň, Ph.D.