



Oponentský posudek disertační práce

Mgr. Michal Václavů

Low Platinum Content Thin Film Catalysts for Hydrogen Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Michal Václavů se ve své disertační práci zabýval přípravou, charakterizací a testováním různých druhů katalyzátorů se sníženým obsahem Pt pro použití v nízkoteplotních palivových článcích s protonově vodivou membránou. Na vývoj katalyzátorů se sníženým obsahem platinových kovů či jejich úplné nahrazení katalyzátory s neplatinovými kovy se v současné době upírá pozornost řady předních světových výzkumných pracovišť. Uvedené téma disertační práce je tedy vysoce aktuální. Důvodem jsou vysoká cena a omezená dostupnost katalyzátorů na bázi platiny a platinových kovů, které v současné době představují „state of art“ katalyzátory pro nízko- a středněteplotní palivové články.

Práce je rozdělena do několika částí. V první části je stručně popsán princip fungování nízkoteplotních palivových článků s protonově vodivou membránou. Dále zde jsou představeny materiály a přístupy použité při řešení práce. Druhá část práce shrnuje experimentální postupy nanášení katalyzátorů použité v práci a jejich fyzikální charakterizace jako jsou magnetronové nanášení, různé druhy fotoelektronové spektroskopie, skenovací a transmisní elektronová mikroskopie či mikroskopie atomárních sil. Další část textu je věnována experimentálnímu uspořádání použitému při elektrochemické charakterizaci katalyzátorů a stručnému popisu dějů probíhajících v zatíženém palivovém článku.

Nejvýznamnější část práce byla věnována přípravě a charakterizaci katalyzátorů (pro reakci oxidace vodíku) na bázi CeO_2 dopovaného Pt a Pt/Sn. Výsledky těchto experimentů jsou prezentovány ve třetí a čtvrté části práce. Tyto katalyzátory připravené současným magnetronovým naprašováním výše uvedených materiálů na vhodný (uhlíkový) nosič obsahují navážku Pt v řádu jednotek $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$. Velmi nízký obsah Pt je důsledkem poměrně nízké koncentrace Pt ve vrstvě a nízké tloušťky vrstvy (řádově desítky nm). Zajímavým zjištěním je nerovnoměrná distribuce iontů Pt o různém oxidačním stupni ve vrstvě CeO_2 , kde v objemu převažuje podíl Pt^{4+} a směrem k povrchu roste zastoupení Pt^{2+} . Excelentní elektrochemická aktivita těchto katalyzátorů pro reakci oxidace vodíku byla ověřena při testování v laboratorních palivových článcích, které se svým maximálním plošným výkonem přiblížily referenčnímu článku s komerčně dostupným anodovým katalyzátorem (obsahujícím o několik řádů větší množství platinových kovů). Aktivita studovaných katalyzátorů je přisuzována interakci CeO_2 s ionty Pt, kde zřejmě ionty Pt^{2+} reprezentují aktivní centra katalyzátoru. Tato centra navíc vykazují značnou stabilitu jak při zvýšené teplotě, tak v přítomnosti H_2 a H_2O . Otázkou samozřejmě zůstává dlouhodobá stabilita katalyzátorů při provozu v palivovém článku.

Druhou studovanou skupinou katalyzátorů byly Pt-Co a Pt-Ni katalyzátory (pro reakci redukce kyslíku) připravené opět magnetronovým naprašováním. I zde byla provedena jejich detailní charakterizace jak z hlediska morfologie a složení, tak z hlediska jejich elektrokatalytické aktivity v palivovém článku. Obsah Pt se v případě připravených Pt-Co a Pt-Ni katalyzátorů pohybuje v desítkách $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$. Oba typy katalyzátoru vykazovaly obdobnou elektrokatalytickou aktivitu, která byla znatelně nižší v porovnání s komerčně dostupným vzorkem, ten ale obsahuje cca 10x větší množství Pt. Největší ztráty napětí v testovaných palivových článcích s testovanými Pt-Co a Pt-Ni katodovými katalyzátory byly způsobeny nedostatečně intenzivním transportem hmoty v katalytické vrstvě. Tento problém lze však, v principu, vyřešit optimalizací materiálu. Je



nezbytné vyzdvihnout, že z tohoto pohledu zůstávají studované katalyzátory velmi perspektivní. Také v tomto případě však bude nezbytné ověřit dlouhodobou stabilitu katalyzátorů.

Celkově lze říci, že předkládaná disertační práce o rozsahu 113 stran je napsána logicky a její věcný obsah je na vysoké úrovni. Autor ve své práci dosáhl řady nových a zajímavých výsledků, které dokázal zpracovat, vyhodnotit a dostatečně vysvětlit. Prokázal tak značné znalosti v dané problematice. Důkazem je skutečnost, že výsledky této práce byly publikovány ve 3 mezinárodních impaktovaných recenzovaných časopisech a všechny tyto publikace jsou vysoce citované (dohromady přes 60 citací). Výsledky práce jsou a budou přínosem a inspirací pro další autory v oboru elektrochemie a heterogenní katalýzy. Čtivost práce poněkud snižuje průměrná úroveň anglického jazyka, řada překlepů a někdy také chybějících slova. U kapitoly 3 také chybí významná část závěrů. V každém případě však nelze zpochybnit vysokou vědeckou kvalitu práce.

Své připomínky bych rozdělil na formální a věcné.

Formální připomínky:

1. Str. 5: V textu není uveden význam zkratky TF („TF technology“)
2. Str. 16,17: V textu chybí odkaz na obr. 2.5.1
3. Str. 21: „sccm ...“ Význam této jednotky není v textu uveden.
4. Str. 21-24: V kapitole „Kinetics of electrochemical reactions, ORR“ zcela chybí odkazy na citovanou literaturu.
5. Str. 29: Specifikace použité membrány Nafion „Nafion 0,09 mm thick“ je nedostatečná. V několikrát použitých spojeních „Cathode electrode“ a „Anode electrode“ je slovo „electrode“ nadbytečné.
6. Str. 30: Za jakých podmínek byly měřeny I-V křivky? (doba měření, posuv napětí nebo napěťové kroky, pokles/nárůst napětí).
7. Str. 40: Popisky v obrázku, pod obrázkem a v textu se neshodují (levý vs. pravý panel).
8. Str. 47: chybí významná část závěru kapitoly 3.
9. Str. 59: Co znamená „600L of H₂ exposition“?
10. V anglickém textu by se k oddělení desetinných míst měly používat desetinné tečky.

Věcné připomínky a dotazy:

1. Str. 16: 4. odstavec: „The active part fuel cell itself is the so called Membrane Electrode Assembly...“, „... Nafion, a trademark for a type of tetrafluoroethylene derived fluorinated copolymer“ definice MEA a popis membrány Nafion nejsou správně.
2. Str. 17: „polarization curve, which describes cell voltage versus sourced current density“ tato definice není správně.
3. Str. 21,22: „...wich relates observed voltage resp. overpotential and current flowing....“ – Zde nelze výraz napětí z principu použít, jedná se o potenciál, podobně jsou pojmy potenciál a napětí nevhodně zaměňovány dále v textu. „...(reaction always proceed both directions close to equilibrium)“ – Zde se nabízí dotaz, zda dále od rovnováhy reakce v obou směrech neprobíhají?
4. Str. 22: Jaký je význam α_a , α_b a α v rovnicích 2.6 a 2.7? Je velmi pravděpodobné, že rovnice nejsou správně, v literatuře jsou tyto rovnice také často používány chybně.



- V textu také není uveden význam E_0 , i_n , A , m , n uvedených v rovnicích 2.8 a 2.9 a není tak možné posoudit správnost použitého přístupu.
5. Str. 30: Z jakého důvodu bylo množství Pt v referenční anodě 5 mg cm^{-2} ? Toto množství Pt nejméně 10x převyšuje standardní používané navážky.
 6. Tvar I-V křivek na Obr. 3.1.6 a 3.2.1. je nezvyklý. Chybí zde aktivační oblast a v oblasti ohmických ztrát napětí jsou patrné nejméně 2 směrnice. Lze tyto pozorování nějak vysvětlit? Jaká byla reprodukovatelnost přípravy elektrod/měření?
 7. Str. 46: Je zajímavé, že palivový článek s Pt-CeO_x anodovým katalyzátorem na nGDL dosahoval v oblasti proudových hustot $< 0.4 \text{ A cm}^{-2}$ vyšších výkonů než článek s referenčním katalyzátorem (obr. 3.3.3). Byl tento výsledek reprodukovatelný (a lze ho tedy přisoudit vyšší aktivitě Pt-CeO_x katalyzátoru v porovnání s referenčním)?
 8. Str. 47: Zde by bylo velmi zajímavé uvést detailnější analýzu srovnání výkonových a I-V křivek článku obsahujícího anodu s Pt-CeO₂ a Pt ($4 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) zmíněnou v textu a diskutovat tak přidanou hodnotu přítomného CeO₂.
 9. Samotný CeO₂ je nevodivý, jakým způsobem je zajištěn transport náboje skrz vrstvu CeO₂-dopovaného Pt či Pt/Sn?

Závěrem konstatuji, že předložená práce Mgr. Michala Václavů splnila stanovené cíle, splňuje kritéria kladená na disertační práci a potvrzuje předpoklady autora k samostatné vědecké práci. **Z těchto důvodů doporučuji práci k obhambě a po úspěšné obhambě doporučuji udělit Michalovi Václavů akademický titul Ph.D.**

V Praze 5.9.2016

Ing. Tomáš Bystron, Ph.D.