

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ОСТРОВЕРХ АННА СЕРГІЇВНА**

УДК 620.92 + 544.6.076.324

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ  
КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ПАЛИВНОЇ ТА ЕЛЕКТРОЛІЗНОЇ КОМІРОК З  
ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ ТА ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ  
БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ**

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ А.С.Островерх

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант: Васильєв Олександр Дмитрович  
доктор фізико-математичних наук, професор

Київ–2021 рік

## АНОТАЦІЯ

*Островець А.С.* Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню науково-технологічних засад створення матеріалів водневої енергетики та визначенню технологічних аспектів структурної оптимізації електродів паливної та електролізної комірок із зниженим вмістом благородних металів. Для досягнення поставленої мети були виконані відповідні дослідження і структурна оптимізація паливно-комірочної та електролізної систем.

Вперше систематизовано та оптимізовано використання платинових матеріалів з високою каталітичною активністю для водневої протон-провідної паливної комірки з густиною потужності до  $1,1 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ . Вміст платини становить  $1 - 50 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$  замість зазвичай  $400 - 2000 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Встановлено, що стабільність та ефективність використання платини як каталізатора забезпечується за допомогою структури  $\text{CeO}_y$  та  $\text{CN}_x$ .

Вперше, за результатами структурних досліджень катоду паливної комірки розроблено високоефективний поруватий матеріал високої каталітичної активності на основі Pt та C, в якому характерним є низький вміст платини. Цей композит має вищий потенціал до корозії (до 2,5 В) у порівнянні з відомими та найвищий коефіцієнт масової активності  $1967 \text{ мА}\cdot\text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$ , що підтверджено за реальних умов паливної комірки та довготривалих тестів. Оптимізовано метод утворення каталітичного шару електродів паливної комірки для промислового нанесення.

За мас-спектрометричними дослідженнями корозії аноду та катоду електродів паливної комірки, визначено стійкість матеріалу Pt-CN<sub>x</sub> до потенціалу комірки 1,7 В. Вперше також визначено, що аморфний вуглець у структурі анодного електроду паливної комірки є схильним до корозії навіть у робочому діапазоні напруг паливної комірки 0,5 – 1,0 В.

Вперше розроблено структуру каталітичного шару з низьким вмістом Ir для високоефективного протон-провідного електролізера за допомогою додаткового шару з TiC. Визначено неефективність використання каталізатора у примембранній області, що може бути використано при розробленні каталітичного шару анода для зменшення коштовного іридію в технологіях створення електролізерів протон-провідного типу.

**Ключові слова:** поруватий матеріал, структура електродів паливної комірки, каталітично-активні матеріали, мікропоруватий шар, каталітичний шар, реакції окиснення та відновлення, мас-спектрометрія, магнетронне напилення, паливна комірка, реверсна паливна комірка, електролізер.

## ABSTRACT

*Ostroverkh A.S.* Scientific and technological bases for the creation of multilayer composites for fuel and electrolysis cells with polymer electrolyte and low content of noble metals. – On the rights of the manuscript.

The Doctor degree in Technical Science thesis on speciality 05.02.01 – Materials science. I.M. Francevich Institute for Problems of Material Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of scientific and technological bases for the creation of materials for hydrogen energy and the determination of technological aspects of structural optimization of the electrodes of the fuel and electrolysis cell with a reduced content of noble metals. To achieve this

goal, relevant studies and structural optimization of fuel-cell and electrolysis systems were carried out.

For the first time, the use of platinum materials with high catalytic activity for a proton exchange membrane fuel cell with a power density up to  $1.1 \text{ W cm}^{-2}$  was systematized and optimized. The platinum content is in the range of  $1 - 50 \mu\text{g cm}^{-2}$  instead of standard values of  $400 - 2000 \mu\text{g cm}^{-2}$ . It was found that the stability and efficiency of the platinum catalyst is provided by the multilayer structure of  $\text{CeO}_x$  and  $\text{CN}_x$ .

For the first time, based on the results of structural studies of the fuel cell cathode, a highly efficient porous material of high catalytic activity based on Pt and C, which is characterized by a low platinum content, has been developed. This composite is stable to corrosion processes in the voltage range up to  $2.5 \text{ V}$ , and has a high mass activity value of  $1967 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , which is confirmed in real conditions of a fuel cell and durability tests. Method for creating a catalytic layer of fuel cell electrodes for industrial deposition has been optimized.

According to the results of mass spectrometry studies of corrosion process of the anode and cathode of the fuel cell, was determined the resistance of Pt– $\text{CN}_x$  material to the cell potential of  $1.7 \text{ V}$ . For the first time, it was also determined that amorphous carbon in the structure of the anode electrode of the fuel cell is prone to corrosion even in the operating voltage range of the fuel cell  $0.5 - 1.0 \text{ V}$ .

For the first time, the structure of a catalytic layer with a low Ir content was developed for a highly efficient proton-conducting cell using an additional TiC layer. The inefficiency of using the catalyst in the membrane region, which can be used in the development of the catalytic layer of the anode to reduce the cost of iridium in the technology of creating proton-conductor electrolyzers, has been determined.

**Keywords:** porous material, fuel cell electrode structure, catalyst, microporous layer, catalytic layer, oxidation and reduction reactions, mass spectrometry, magnetron sputtering, fuel cell, reverse fuel cell, electrolyzer.

## Список публікацій здобувача

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Johánek V. Mass spectrometry of polymer electrolyte membrane fuel cells / V Johánek, **A. Ostroverkh**, R Fiala, A Rednyk, V Matolín // Journal of analytical methods in chemistry.- 2016. V. 2016, Article ID 6097285 (*Особистий внесок здобувача: створення методики мас-спектрометрії паливних комірок, проведення експериментальних досліджень, аналіз отриманих даних*).

<https://doi.org/10.1155/2016/6097285>

2. **Ostroverkh A.** Efficient ceria–platinum inverse catalyst for partial oxidation of methanol / A Ostroverkh, V Johánek, P Kůš, R Šedivá, V Matolín // Langmuir. - 2016. V. 32 No. 25. –P. 6297-6309 (*Особистий внесок здобувача: розробка та дослідження інверсного каталізатора, проведення експериментальних досліджень методом термопрограмованої реакції, аналіз мас-спектрів, визначення реакційних шляхів, обробка та узагальнення результатів експериментальних даних, написання тексту та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01316>

3. Kůš P. Magnetron sputtered Ir thin film on TiC-based support sublayer as low-loading anode catalyst for proton exchange membrane water electrolysis / P. Kůš, **A. Ostroverkh**, K. Ševčíková, I. Khalakhan, R. Fiala, T. Skála, N. Tsud // International Journal of Hydrogen Energy. -2016. V. 41, No. 34. –P. 15124-15132 (*Особистий внесок здобувача: розробка та створення шару TiC методом чорнил, адаптація методу гарячого пресування для переносу тонкоплівкового шару на мембрану, визначення технологічних параметрів формування проміжного шару з TiC, оптимізація складу та структури для застосування в електролізній комірниці протон-провідного типу, обробка результатів експериментальних даних*).

<http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.ijhydene.2016.06.248>

4. Khalakhan I. Candle soot as efficient support for proton exchange membrane fuel cell catalyst / I. Khalakhan, R. Fiala, J. Lavková, P. Kůš, **A. Ostroverkh**, M. Václavů, M. Vorokhta, I. Matolínová, V. Matolín // Fuel Cells. -2016. V. 16, No. 5. – P. 652-655 (*Особистий внесок здобувача: оптимізація мікропоруватого шару та каталізатора, експериментальні дослідження паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1002/fuce.201600016>

5. **Ostroverkh A.** Optimization of Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, V. Johaneck, P. Kus, I. Khalakhan, M. Vaclavu, R. Fiala, Y. Ostroverkh, V. Matolin // ECS Transactions. – 2017. V. 80 (8). – P.839-845 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, підготовка зразків, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1149/08008.0839ecst>

6. **Ostroverkh A.** Novel Fuel Cell MEA Based on Pt-C Deposited by Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, V. Johaneck, M. Dubau, P. Kus, K. Veltruska, M. Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh, V. Matolin // ECS Transactions. – 2017. V. 80 (8). – P. 225-230 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка подвійного каталізатора методом магнетронного напилення, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1149/08008.0225ecst>

7. Rednyk A. Hydrogen production via methanol oxidation on platinum oxide thin film catalyst: Influence of methanol-to-oxygen ratio / A. Rednyk, **A.**

**Ostroverkh, V. Johánek** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. V. 42, No. 49. –P. 29254-29261 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та термопрограмованої реакції, пошук і аналіз літературних даних*).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.052>

8. **Ostroverkh A.** Efficient Pt-C MEA for PEMFC with Low Platinum Content Prepared by Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, V. Johánek, M. Václavů, B. Šmíd, K. Veltruská, Y. Ostroverkh, R. Fiala, V. Matolín // Fuel Cells. – 2018. V. 18. No. 1 – P. 1-6 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка подвійного каталізатора методом магнетронного напилення, розробка та оптимізація параметрів роботи паливної комірки, визначення режимів роботи, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1002/fuce.201700137>

9. **Johanek V.** Vapor-feed Low Temperature Direct Methanol Fuel Cell with Pt and PtRu Electrodes: Chemistry Insight / V. Johanek, **A. Ostroverkh**, R. Fiala // Renewable energy. – 2019. V. 138. –P. 409-415 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, створення методики мас-спектрометрії паливних комірок, визначення та пошук каталізатора для газової фази метанольної паливної комірки, розробка та оптимізація параметрів роботи метанольної паливної комірки в умовах перенасичення палива, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.109>

10. **Ostroverkh A.** Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering / **A. Ostroverkh**, V. Johánek, M. Dubau, P. Kúš, I. Khalakhan, B. Šmíd, R. Fiala, M. Václavů, Y. Ostroverkh, V. Matolín // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. V. 44, No. 35. – P. 19344-19356 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, підготовка зразків, розробка структури електродів паливної комірки, розробка каталітичного шару електродів паливної комірки без вмісту йономеру, розробка та оптимізація мікропоруватого шару паливної комірки, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.206>

11. **Ostroverkh A.** Ionization of guanine, adenine and thymine molecules by electron impact / **A. Ostroverkh**, A. Zaviropulo, O. Shpenik // EPJD. – 2019. V. 73, No. 38. (*Особистий внесок здобувача: аналіз задачі, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90532-3>

12. Polášek J. Methanol oxidation on pure and platinum-doped tungsten oxide supported by activated carbon / J. Polášek, V. Johánek, **A. Ostroverkh**, K. Mašek // Material Chemistry and Physics. – 2019. V. 228. – P. 147-159 (*Особистий внесок здобувача: оптимізація параметрів каталітичного шару, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії, пошук і аналіз літературних даних, підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.042>

13. Kúš P. Magnetron sputtered thin-film vertically segmented Pt-Ir catalyst supported on TiC for anode side of proton exchange membrane unitized regenerative fuel cells / P. Kúš, **A. Ostroverkh**, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Kosto;



B. Šmíd, Y. Lobko, Y. Yakovlev, J. Nováková, I. Matolínová, V. Matolín // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. V. 44, No. 31. – P. 16087-16098 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка подвійного каталізатора рознесеного за допомогою додаткового шару TiC, оптимізація параметрів і режимів роботи паливної комірки та електролізера, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки та електролізера, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.216>

14. **Ostroverkh A.** Durable ultra-low-platinum ionomer-free anode catalyst for hydrogen proton exchange membrane fuel cell / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, P. Kúš, S. Haviar, M. Václavů, B. Šmíd, R. Fiala, Y. Yakovlev, Y. Ostroverkh, V. Johánek // International Journal of Energy Research. – 2020. V. 44, No. 6.- P. 4641-4651 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка та оптимізація параметрів роботи паливної комірки, визначення режимів роботи, проведення експериментальних досліджень з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

<https://doi.org/10.1002/er.5245>

15. Островерх Є.М. Механічна поведінка та електрична провідність оксид-цинкової кераміки / Полішко І.О., Бродніковський Д.М., Коваленко Л.Л., Самелюк А.В., Васильєв О.Д., **Островерх А.С.** // Успіхи українського матеріалознавства. – 2020. №1. – С.46-55 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка та оптимізація параметрів, проведення експериментальних досліджень, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*)

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

16. Rednyk A. Methanol partial oxidation over Pt/CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/Pt catalysts / A. Rednyk, **A.Ostroverkh**, V. Johanek, V. Matolin, P. Kush, R. Pavlikova // COST CM1104 meeting, Barcelona, Spain. – 2014. – P. 69. (Очна участь)
17. **Ostroverkh A.** Mass-spectrometry of Fuel cell / **A.Ostroverkh**, V. Johanek, R. Fiala, V. Matolin // ChipCAT meeting “Low-precious-metal-content catalysts for PEM fuel cells” workshop, Dijon, France. – 2015. (Очна участь)
18. **Ostroverkh A.** Nanoparticle-layer substrate for Low Pt content PEMFC catalysts / **A.Ostroverkh**, P. Kush, M. Dubau, V. Matolin // Book of abstracts. Hydrogen days, Prague. Czech Republic. -2016. – P. 62. (Очна участь)
19. Matolin V. Plasma Assisted Preparation of Low Pt Content Proton Exchange Membrane Fuel Cell Anode Catalysts / V. Matolin, M. Dubau, J. Lavkova, **A. Ostroverkh**, I. Matolinova // The Electrochemical Society Meeting, Book of abstracts, Hawaii, USA. – 2016. – P. 1514. (Заочна участь)
20. **Ostroverkh A.** Low Pt Catalyst for URFC / **A.Ostroverkh**, P. Kush, V. Matolin // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2017, Ужгород, Україна. – 2017. – С. 102. (Очна участь)
21. **Ostroverkh A.** Low Pt Catalyst for Anode of PEMFC / **A. Ostroverkh**, V. Johanek, M. Dubau, K. Veltruska, V. Matolin // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2017, Ужгород, Україна. – 2017. – С. 100-101. (Очна участь)
22. **Ostroverkh A.** Low Pt Catalyst for Anode PEMFC via Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, V. Johanek, P. Kush, M. Vaclavu, I. Khalakhan, V. Matolin // **A. Ostroverkh**, V. Johanek, , K. Veltruska, V. Matolin Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2017, Ужгород, Україна. – 2017. – С. 98-99. (Очна участь)

23. **Ostroverkh A.** Low Pt anode for PEMFC / **A Ostroverkh**, M Dubau, P Kus, M Vaclavu, V Johanek, I Khalakhan, R. Fiala, Y. Ostroverkh, V. Matolin // Books of abstracts, WHTC, Prague, Czech Republic. – 2017. – P. 98-99. (Очна участь)
24. **Ostroverkh A.** Low Pt MEA for PEMFC / **A. Ostroverkh**, P. Kúš, M. Dubau, M. Vaclavu, I. Khalakhan, Y. Yakovlev, R. Fiala, Y. Ostroverkh, I. Matolinova, V. Matolin // Book of abstracts, IUMRS ICAM, Kioto, Japan. -2017. – P. 91. (Очна участь)
25. Matolin V. Low Pt Content Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack / V Matolin, R Fiala, M Dubau, **A Ostroverkh**, J Lavkova, P Kus, M Vaclavu // Electrochemical Society Meeting Abstracts, Washington, USA. – 2017. – P. 1442. (Заочна участь)
26. **Ostroverkh A.** Optimization of Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, V Johanek, M Dubau, P Kus, K Veltruska, M Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh, V. Matolin // The Electrochemical Society Meeting Abstracts. Washington, USA. – 2017. – P. 1556. (Очна участь)
27. **Ostroverkh A.** Novel Fuel Cell MEA Based on Pt-C Deposited by Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, V Johanek, M Dubau, P Kus, K Veltruska, M Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh, V. Matolin // The Electrochemical Society Meeting, Books of Abstracts. Washington, USA. – 2017. – P. 1383. (Очна участь)
28. Matolin V. Thin film catalyst MEA for proton exchange membrane fuel cell / V. Matolin, Y. Yakovlev, **A. Ostroverkh**, I. Matolinova, M. Vaclavu, R. Fiala // WHEC Meeting Abstract, Brazil. – 2018. (Заочна участь)
29. **Ostroverkh A.** Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact / **A. Ostroverkh**, A. Zavidopulo, O. Shpenik // MPS, Meeting Abstract, Hungary. – 2018. – P. 84. (Очна участь)

30. Kůš P. Ir/TiC/Pt Vs. Pt-Ir/TiC in Role of Magnetron Sputtered Thin-Film Catalyst for Anode of PEM Reversible Fuel Cell / P. Kůš, **A. Ostroverkh**, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Kosto, B. Šmíd, Y. Lobko, Y. Yakovlev, J. Nováková, I. Matolínová, and V. Matolín // The Electrochemical Society Meeting, Books of Abstracts. Dallas, USA. – 2019. – P.1447. (Заочна участь)
31. Островерх Є.М. Використання відновлювальних джерел енергії в умовах енергетичних систем України / Є.М. Островерх, **А.С. Островерх**, О.Д. Васильєв // XX Міжн. конф. "Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті", Київ. – 2019. – С. 136-138. (Очна участь)
32. **Островерх А.С.** Уніфікована реверсна паливна комірка / **А.С. Островерх**, П. Куш, Є. М. Островерх, О.Д. Васильєв, Ю.М. Солонін // XX Міжн. конф. "Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті", Київ. – 2019. – С. 190-193. (Очна участь)
33. **Островерх А.С.** Реверсна паливна комірка з полімерним електролітом / **А.С. Островерх**, Є.М. Островерх, О.Д. Васильєв, Ю.М. Солонін // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2019, Ужгород, Україна. – 2019. – С. 55-56. (Очна участь)
34. Островерх Є.М. Отримання енергії за допомогою паливної комірки / Є.М. Островерх, **А.С. Островерх**, О.Д. Васильєв // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2019, Ужгород, Україна. – 2019. – С. 57-58. (Очна участь)
35. **Островерх А.С.** Воднева паливна комірка з малим вмістом платини / **А.С. Островерх**, М. Дубау, Є.М. Островерх, П. Куш, Я. Новакова, А.М. Завілопуло, О.Д. Васильєв, Ю.М. Солонін // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2019, Ужгород, Україна. – 2019. – С. 59-60. (Очна участь)
36. **Ostroverkh A.** Pt in carbon layer as a stable catalyst for PEMFC / V. Johaneck, B. Smid, J. Novakova, Y. Ostroverkh, H.El. Sayed, Hubert A Gasteiger, V. Matolin, O.D. Vasylyev, Yu.M. Solonin // ICHMS-2019 "Водородное

материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Одеса, Україна. – 2019. – С. 401-402. (Заочна участь)

37. Ostroverkh Y. Reversible fuel cell in UPS Systems for aviation / Y. Ostroverkh, **A. Ostroverkh**, V. Vasylyev // Міжн. конф. The Ninth World Congress "AVIATION IN THE XXI-st CENTURY, 2020. – P.91. (Очна участь)

38. **Ostroverkh A.** Fuel cell catalytic layer design / **A. Ostroverkh**, Y. Ostroverkh, V. Vasylyev, Yu. M. Solonin // Міжн. конф. The Ninth World Congress "AVIATION IN THE XXI-st CENTURY, 2020. – P.92. (Очна участь)

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	16
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ВОДЕНЬ У ВІДНОВЛЮВАНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ	30
1.1. Воднева енергетика	30
1.2. Універсальна реверсна паливна комірка	48
1.2.1. Анодна реакція електролізної ПК	57
1.2.2. Катодні процеси ПК та електролізної ПК	59
1.2.3. Структура універсальної реверсної ПК з полімерним електролітом	61
1.2.4. Полімерна мембрана та протонна провідність	63
1.2.5. Каталітично-активна платина для УРПК з полімерним електролітом	70
Висновки до розділу та постановка задачі	78
РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МАТЕРІАЛИ	81
РОЗДІЛ 3. ЕФЕКТИВНІСТЬ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ ІЗ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ	88
3.1. Структура паливної комірки	88
3.1.1. Електрод (анод, катод) ПК з полімерним електролітом	88
3.1.2. Гідрофільні та гідрофобні шари електродів реверсної ПК	90
3.1.3. Гідрофобний мікропоруватий шар ПК на основі сажі	101
3.2. Оптимізація КШ методом магнетронного напилення	106
3.2.1. Структура електроду методом магнетронного напилення.	106
3.2.2. Платина методом магнетронного напилення. Активність каталітичного шару з малим вмістом платини в системі ПК з полімерним електролітом	109
3.2.3. Стабільність анодних процесів ПК з надзьким вмістом платини 1,7-8,5 мкг см <sup>-2</sup>	129

3.2.3.1 Технологічні особливості створення КШ з низьким вмістом каталітично активного матеріала.	131
3.2.3.2 Стабільність тонкоплівкового КШ	136
3.2.4. Поруватий матеріал Pt-C методом магнетронного напилення. Поруватий КШ методом магнетронного напилення. Оптимізація каталітичного шару та зниження вмісту платини в системі поруватого композиту Pt-C.	150
3.2.4.1 Відмінність КШ з чистої платини та композиту	171
Висновки до розділу 3	193
РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНІ ЕФЕКТИ ПРОТОН-ПРОВІДНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ З ПАЛИВОМ МЕТАНОЛ.	195
4.1. Методологія мас-спектрометричних досліджень ПК з полімерним електролітом	195
4.2. Метанольна паливна комірка	197
4.2.1. Каталітична активність методом термо-програмованої реакції	199
4.2.2. Мас-спектрометричні дослідження МПК з полімерним електролітом	233 258
Висновки до розділу 4	
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОДИ ЕЛЕКТРОЛІЗНОЇ ПК З ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПИЛЕННЯ. УРПК ІЗ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ	260
5.1. Структура електроду електролізної ПК з полімерним електролітом. Типи реверсної паливної комірки та їх обмеження.	260
5.2 Шар TiC як стабілізуючий фактор роботи полімерного електролізера протон-провідного типу, реверсна паливна комірка протон-провідного типу з полімерним електролітом	264

5.3 Структура електродів УРПК із зниженим вмістом каталітично-активних матеріалів.	279
5.3.1.Методологія створення двофункціонального КШ для УРПК	285
Висновки до розділу 5	304
РОЗДІЛ 6. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПК ТА ЕЛЕКТРОЛІЗНИХ ПК	306
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	312
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	316
ДОДАТКИ	354



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПК- паливна комірка

МЕК – мікробіологічна електролізна комірка

ЕАБ – електрохімічна активна батарея

ПК з полімерним електролітом (PEMFC) - протон-провідна паливна комірка, електроліт якої – це полімерна мембрана протон-провідного типу (proton exchange membrane fuel cell)

ЛПК (AFC)- лужна паливна комірка(alkaline fuel cell)

ФПК (PAFC) – фосфорнокислі паливні комірки (Phosphoric acid fuel cell)

РКПК (MCFC)– паливна комірка на основі розплавленого карбоната (molten carbonate fuel cell)

КПК (SOFC) – керамічна паливна комірка (solid oxide fuel cell)

МПК (DMFC) – метанольна паливна комірка з полімерною мембраною протон-провідного типу (direct methanol fuel cell)

РОВ (HOR) –реакція окислення водню, відбувається на аноді паливної комірки

РУВ (HER) – реакція утворення водню, відбувається на катоді електролізної комірки

РУК (OER) – реакція утворення кисню, відбувається на аноді електролізної комірки

РВК (ORR) – реакція відновлення кисню, відбувається на катоді паливної комірки

ЕВЕ (RHE) – еталонний водневий електрод

ER – механізм утворення (evolution reaction)

МК (MEA) – мембранний комплекс, анод-електроліт-катод паливної чи електролізної комірок (membrane electrode assembly)

КШ (CL) – каталітичний шар; шар який містить каталітично активний матеріал і є частиною електрода паливної чи електролізної комірок (catalytic layer)

МПШ (MPL) – мікропоруватий шар; частина електрода паливної комірки, яка не містить каталітично-активних матеріалів (micro porous layer)

ГДШ (GDL) – газодифузійний шар (gas diffusion layer)

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп

ПЕМ (ТЕМ) – просвітлювальний (трансмісійний) електронний мікроскоп

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

Електролізна ПК – протон провідна комірка водневого електролізера

УРПК- універсальна реверсна паливна комірка з полімерним електролітом

## ВСТУП

**Актуальність теми:** На межі XXI століття проблеми споживання ресурсів планети становлять загрозу існування людини. За умов зростаючого споживання енергії перехід на «водневу енергетику» і, відповідно, на «водневу економіку» є неминучим для виживання людини, оскільки лише технології, які не забруднюють довкілля, дають шанс людству і екосистемі планети Земля на існування.

Отримання енергії з перетворення водневого палива надає вирішення величезних сучасних та майбутніх енергетичних потреб. Становлення водневої ери, покладеної на використання водню та сполук, які містять водень, для отримання енергії і забезпечення нею усіх потреб, є першочерговим завданням. Тому розроблення, оптимізація і виробництво паливно-комірчаних (ПК) пристроїв використання водню та виробництво самого водню є першочерговим завданням дослідників для широкого впровадження їх у повсякдення.

Отримання енергії з електрохімічного перетворення є доступним методом, у порівнянні над використанням спалювання викопного палива. Головною відмінністю і перевагою першого, є енергоефективне пряме, одноетапне перетворення хімічної енергії, яка міститься у паливі, у електричну і теплову енергію з використанням ПК.

Для задоволення попиту на енергію потрібно використати всі існуючі можливості «зеленої» енергії для виробництва водню, все що використовується для отримання усіх можливих форм енергії: теплової, електричної, біохімічної, фотонної... До відновлювальної енергетики, яку можна застосувати, відносимо сонячну, геотермальну, енергію з біомаси, енергію вітру, гідроенергетику та енергію океану (припливи та хвилі). Відходи та тепло технологічного виробництва також можуть бути застосовані для виробництва теплової і електричної енергії, які потім будуть використані для

отримання «зеленого» водню. При використанні водневого палива, отриманого без забруднення навколишнього середовища в системах на основі ПК, ми отримуємо повний цикл чистої енергії.

Одною з найефективніших технологій з отримання водню є використання електролізера на основі кераміки (КЕК). При наявності електроенергії з відновлюваних джерел, отримання зеленого водню є високоефективним. Керамічний електролізер зазвичай працює при високих температурах 700-900 °С. Особливістю такого електролізера є можливість його використання як керамічна паливна комірка (КПК) при реверсних реакціях, тобто перетворення водню та кисню в електрику. Висока температура забезпечує ефективність процесу до 95% та до 65% для КЕК та КПК відповідно, але обмежує використання у мобільних пристроях. Як і ПК, електролізери паливно-комірчаного типу поділяються за типом використовуваного електроліту. У комірці лужного електролізера (АЕС) електроліт виготовляється з рідких розчинів NaOH або KOH, таким чином, що OH стає провідником йонних зарядів; така технологія використовує вуглець, перехідні або благородні метали як каталітично активні матеріали, електроди і з'єднувачі; вона працює при низьких температурах 40-90 °С. Електролізер з протон-обмінною мембраною має електроліт, який складається з гідратованої полімерної мембрани і проводить через неї протони, електродів з каталітичними металами платини та іридію. Робоча температура електролізної комірки з полімерним електролітом лежить у межах від 20 до 100 °С.

На сьогодні комерційно доступною на ринку є протон-провідна паливна комірка (ПК з полімерним електролітом) яка працює на чистому водні і представлена рядом великих компаній: Ballard, Hydrogenics, PowerCell, Bosh; у меншій кількості – метанольна паливна комірка (МПК) з робочим паливом 2-молярний розчин метанолу EFOY Pro fuel cell. Головною перевагою ПК з полімерним електролітом є відносно невелика робоча температура, а недоліком – необхідність використання лише чистого водню.

Для широкого впровадження таких технологій потрібно вирішити ряд завдань, і головне з них базується на зменшенні вмісту благородних металів. За даними енергетичного агентства Сполучених Штатів на 2020 рік, вміст платини для ПК з полімерним електролітом на паливному електроді (анод) повинен містити лише 25 мкг см<sup>-2</sup> і менше 100 мкг см<sup>-2</sup> для кисневого електрода (катод). Всі комерційно доступні ПК перевищують ці значення на 1-2 порядки. Тому структурна оптимізація основних компонентів ПК та електролізної ПК, а саме мембранного електродного комплексу (анод-електроліт-катод) в умовах зниженого вмісту благородних металів на часі є актуальною науково-технічною проблемою.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам діяльності ІІМ ім. І. М. Францевича НАН України: грантова підтримка НФДУ, реєстраційний номер проєкту 2020.02/0301 «Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики, конкурс «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2019-2022), 0119U100554 Водневе матеріалознавство і водневі технології синтезу та обробки матеріалів (2018-2020), EU FP7-PEOPLE-2010-IRSES Marie Curie Action "International Research Staff Exchange Scheme" FUNPROB PIRSES-GA-2010-269169, Functional Semiconductor Nanowire Probe (2011-2015), Seventh frame work programme European Commission "ChipCATNo. 310191: Design of Thin-Film Nanocatalysts for On-Chip Fuel Cell Technology" (2012-2016), Інвестиційний Проєкт "Fuel Cell of New Generation" (2015-2018), Карлів Університет, Чехія, grant LM2015057, Czech Ministry of Education, CERIC Consortium grant INGO LG15050.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розробка науково-технологічних засад створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів; отримання нових матеріалів та структурна оптимізація

електродів паливної, електролізної та реверсної комірок з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів та значенням питомої потужності на рівні комерційних електродів.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення таких завдань, а саме:

1. Створити методику аналізу швидкості процесів на анодному та катодному електродах ПК та в реверсному режимі від кількісного вмісту благородних металів.

2. Визначити структуру та фізико-хімічні властивості електродів ПК та електролізної ПК: хімічний склад, електричну та йонну провідність для забезпечення високої реакційної здатності електрохімічного перетворення водню на воду та в реверсному режимі за умов зниженої кількості благородних металів. Встановити вплив температури, тиску, на електроди ПК за даних умов.

3. Визначити технологічні параметри формування структури каталітичного шару електродів ПК та електролізної ПК методом магнетронного напилення. Визначити головні чинники обмеження роботи ПК при мінімальному кількісному вмісті каталітично активного благородного металу в електродах ПК та електролізної ПК.

4. Розробити метод аналізу вуглеводнів для метанольної паливної комірки та встановити вплив фазового стану палива ПК на вихідні електричні характеристики. Отримати залежності взаємозв'язку концентрації палива на вихідну питому потужність.

5. Розробити каталітично-активний шар електродів ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів, високою реакційною здатністю та стабільними вихідними електричними характеристиками (не менше 100 годин). Дослідити поверхневі явища окиснення водню, метанолу на поверхні Pt, Pt-CeO<sub>x</sub>, Pt-C, Pt-CN<sub>x</sub> та адсорбції CO в умовах мінімального вмісту благородних металів при протіканні окисно-відновних реакцій в реверсній паливній комірці.

6. Розробити мембранний електродний комплекс ПК з полімерним електролітом із вмістом благородних металів менше  $0,125 \text{ мг см}^{-2}$ , що забезпечує електричні характеристики та стабільність процесів ПК на рівні комерційно доступних електродів з кількісним вмістом платини  $0,8-4 \text{ мг см}^{-2}$

7. Розробити методику створення біфункціональних каталітичних матеріалів для реверсної паливної комірки без втрати ККД для кожного процесу.

8. Для вирішення науково-технічної проблеми зниженого вмісту благородних матеріалів реалізувати структурну оптимізацію електродів ПК та реверсної паливної комірки з мінімально-необхідним вмістом каталітично-активного матеріала з вихідними електричними характеристиками на рівні комерційних систем.

**Об'єкт дослідження:** електродні процеси паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом в умовах зниженого вмісту благородних металів та системи Pt-CeO<sub>x</sub>, Pt-C, Pt-Ir, одержаних методом магнетронного напилення.

**Предмет дослідження:** особливості структури та хімічного складу електродів ПК з полімерним електролітом з вмістом благородних металів менше  $0,125 \text{ мг см}^{-2}$ , які забезпечують електричні характеристики та стабільність процесів на рівні комерційно доступних електродів з вмістом платини  $0,8-4 \text{ мг см}^{-2}$ ; електродів реверсної паливної комірки з ефективністю процесів паливної та електролізної комірок; композити Pt-CeO<sub>x</sub>, Pt-C, Pt-Ir, одержані методом магнетронного напилення, вплив температури, тиску, концентрації палива, фазового стану палива на вихідні електричні характеристики паливних комірок.

**Методи дослідження:** Для отримання структури активних шарів електродів ПК та електролізної ПК з необхідними фізико-хімічними властивостями використовували метод магнетронного напилення та осадження з розчинів. Для елементного аналізу поверхні та сформованої

структури електродів ПК використовували фотоелектронну спектроскопію. Для структурного аналізу поверхні були використані скануюча електронна мікроскопія та трансмісійна електронна мікроскопія. Продукти виходу ПК електролізної ПК в присутності сформованих структур визначали за допомогою квадрупольного мас-спектрометра. Вихідну питому потужність розроблених електродів ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом оцінювали гальваностатичними та потенціодинамічними методами. Каталітичну активність матеріалів з різним вмістом благородних металів досліджували за допомогою методу термопрограмованої реакції та за допомогою обертового дискового електроду. ККД реверсної паливної комірки перевіряли при тандемному використанні квадрупольного мас-спектрометра та потенціостата.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

- *Вперше* запропоновано концепцію формування структури каталітичного шару електродів паливної та електролізної комірок методом магнетронного напилення, яка полягає у відсутності йономерного компоненту, а трифазна межа забезпечується напиленням каталітичного матеріалу на високорозвинену поверхню підтримуючого мікропоруватого шару та властивостями мембрани до зміни форми під час зволоження, що дозволяє знизити вміст благородних металів на 1 – 2 порядки із збереженням вихідних електричних характеристик.

- За результатами комплексних досліджень каталітично-активної платини на різних поверхнях мікропоруватого шару електродів паливної комірки *вперше* розроблено анод паливної комірки з кількісним вмістом платини 0,85 – 8,5 мкг см<sup>-2</sup> та стабільним (більше 2000 годин) процесом електрохімічного утворення води. Присутність оксиду церію в анодному електроді паливної комірки з тонкоплівковим каталітичним шаром з чистої платини (1 – 5 нм) запобігає скупченню дисперсної платини та відриванню її від вуглецевого підтримуючого шару. Розташування оксиду церію відносно платинового матеріалу не впливає на процеси в анодному електроді ПК.



- Вперше розроблено інверсний каталітичний матеріал  $\text{CeOx-Pt}$  з селективністю 100 % реакції утворення водню без шкідливого побічного продукту  $\text{CO}$  в діапазоні температур 350-550 К; за вищих температур відбувається поступовий перехід на конкуруючі реакції зі збереженням рівня побічного продукту  $\text{CO}$  нижче 1 %. Властивості розробленого матеріалу, пояснюються присутністю оксиду церію з розташуванням його поверх каталітично-активної платини, що збільшує швидкість утворення водню у 4 рази завдяки утворенню трифазної межі, де наночастинки церію слугують донорами кисню та сприяють окисненню метанольних проміжних продуктів на сусідніх ділянках  $\text{Pt}$ , а сама реакція протікає, у першу чергу, за допомогою первинного розщеплення  $\text{C-H}$ .

- *Вперше* запропоновано використання чистої платини на аноді паливної комірки при використанні палива метанол у газовій фазі, коли при визначенні впливу фазового стану палива та його концентрації на проходження та шляхи окисно-відновних реакцій для метанольної паливної комірки продемонстровано перевагу газового стану палива над водним розчином метанолу та неефективність використання матеріалу  $\text{Ru}$  з газовою подачею палива. За результатами досліджень впливу концентрації палива на  $\text{Pt-Ru}$ ,  $\text{Pt}$  електродів метанольної паливної комірки на вихідну питому потужність створено методику аналізу, яка базується на одночасній реєстрації продуктів виходу  $\text{PK}$  та електричних характеристик. Стабільність процесу прямої реакції окиснення метанолу з газовою подачею палива реєстрували протягом 300 годин тривалого тесту на каталітично активній платині без залучення додаткового металу рутеній, КПД системи метанольної паливної комірки становила 31 %. Повна конверсія палива відбувається при концентрації нижче 4 – 6 моль; перевищення цього значення призводить до взаємодії надлишку палива з проміжними сполуками окиснення метанолу та утворення побічних продуктів реакції таких як метилформат та диметоксиметан.

- *Вперше* розроблено нанопоруватий матеріал Pt–C з атомним вмістом платини 11 – 12 % з високою каталітично-активною поверхнею та стійкістю до хімічної корозії в межах до 2,5 В, за результатами оптимізації структури каталітичного шару методом магнетронного напилення. Властивості отриманого матеріалу пояснюються присутністю азоту та графенових утворень в системі Pt–C, що збільшує швидкість катодної реакції паливної комірки у 2 рази відносно чистої платини при збільшенні тиску в середині паливної комірки у 4 рази. Підвищення каталітичної активності платини в системі Pt–C забезпечується стабілізацією поруватої металевої структури азотом.

- *Вперше* визначено мінімальний вміст каталітично активної платини на електродах паливної комірки з полімерним електролітом, що складає 1,7 мкг см<sup>-2</sup> та 34 мкг см<sup>-2</sup> відповідно, у випадку використання чистої платини методом магнетронного напилення. Максимальна питома потужність складає 0,5 Вт см<sup>-2</sup> (тиск в середині паливної комірки становить 1,5x10<sup>5</sup> Па, і досягається нанесенням каталітичного шару чистої платини на розвинену поверхню мікропоруватого шару електродів паливної комірки. У випадку використання поруватого матеріала Pt–C кількісний вміст платини становить 6,8 мкг см<sup>-2</sup> на кожному з електродів паливної комірки, питома потужність комірки досягає 1 Вт см<sup>-2</sup> (тиск всередині ПК становить 4,5x10<sup>5</sup> Па.)

- *Вперше* визначено градієнтну структуру каталітичного шару анодного електроду електролізної комірки з полімерним електролітом, яка виявляє відсутність реакційної здатності примембранного розташування каталітично-активного матеріалу, що дозволило *розробити* анод електролізної комірки зі зниженим у 15 – 20 разів вмістом Ir в каталітичному шарі, отриманому методом магнетронного напилення Ir на проміжний шар з TiC, вихідні електричні характеристики електролізної комірки відповідають комерційно доступним системам.

- *Вперше* розроблено науково-технологічні принципи формування структури аноду універсальної реверсної паливної комірки, які полягають у рознесенні двох каталітично-активних матеріалів Pt та Ir проміжним шаром з TiC. Розроблена та оптимізована структура Pt–TiC–Ir дозволяє знизити вміст благородних металів у 15 разів у порівнянні з комерційно доступними структурами при сталих вихідних електричних характеристиках електролізних комірок та з незначним зменшенням вихідної потужності в режимі паливної комірки.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Дослідження процесів МПК, ПК, електролізної ПК з полімерним електролітом за створеної методики одночасної реєстрації продуктів ПК та електролізної ПК методом мас-спектрометрії та електричних характеристик гальваностатичним чи потенціодинамічними методами за умов високої питомої потужності ПК та низько енергетичного процесу електролізу дозволило визначити структуру та хімічний склад електродів УРПК з мінімально-необхідним вмістом благородних металів. Отриманий результат дозволяє використовувати більші концентрації метанолу у метанольній паливній комірці на платиновому каталізаторі без отруєння його поверхні СО за присутності надлишкового палива.

Отримано ефективний інверсний каталізатор CeOx–Pt для проходження прямої реакції часткової оксидації метанолу до водню та CO<sub>2</sub>, та для стабільної реакції окиснення водню в паливній комірці з потужністю до 1 Вт см<sup>-2</sup> при кількісному вмісті платини лише 1 – 8,5мкг см<sup>-2</sup>, що підтверджено актом дослідно-виробничої перевірки ТОВ «Гідроген Системс Інжинірінг».

Отриманий результат дозволив створити поруватий матеріал Pt–C з високою каталітичною активністю та корозійною стійкістю для ефективного проходження реакції окиснення водню та відновлення кисню у паливній комірці протон-провідного типу з ваговим вмістом платини 13 – 20 мкг см<sup>-2</sup> у мембранному комплексі комірки при потужності паливної комірки з паливом

водень та окиснювачем кисень  $1 \text{ Вт см}^{-2}$ . Такий поруватий матеріал забезпечує розвинену електроактивну поверхню, з коефіцієнтом електрохімічної активної поверхні  $352 \text{ м}^2 \cdot \text{гPt}^{-1}$ , що підтверджено науково-дослідною перевіркою в технічному університеті Мюнхена.

Запропоновано подвійний каталітично-активний матеріал Pt–Ir з проміжним шаром з TiC з малим вмістом Pt та Ir та високою каталітичною активністю для ефективного проходження реакції утворення водню з води та окиснення водню в УРПК без втрати реакційної здатності на кожному з процесів.

Одержані результати можуть бути використані у процесах електрохімічного перетворення, фізиці поверхні, при дослідженнях окисно-відновних реакції тощо. Використані в роботі методи оптимізації структури електродів паливної та електролізної комірок застосовуються для розробки оптимізації складу та структури електродів керамічних паливних комірок, що підтверджено актом впровадження результатів дисертації ТОВ «Гідроген Системс Інжинірінг».

Результати досліджень автора включені до університетських курсів лекцій «Основи водневої енергетики», кафедри загальної та прикладної фізики Інституту архітектури, будівництва та енергетики Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, що підтверджено актом про використання результатів дисертаційної роботи «Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу».

Практичне застосування результатів роботи відноситься до відновних джерел енергії.

**Особистий внесок здобувача.** Метод досліджень ефективності реверсної паливної комірки був розроблений спільно з V. Johaneк (Карлов Університет); визначення продуктів окисно-відновних реакцій та шляхи окисно-відновних реакцій при електрохімічному перетворенні в умовах ПК та в реверсному режимі за мас-спектрами виконано здобувачем особисто. Метод

магнетронного напилення для створення тонких шарів каталітично-активного матеріала використано спільно з М. Dubau та Р. Kush (Карлов Університет), а дослідження структури отриманих зразків – спільно з М. Dubau, Р. Kush, І. Калахан, J. Novakova (Карлов Університет). Кількісний хімічний аналіз проведено спільно з V. Johaneck, PhD, B. Smid, PhD (Карлов Університет); RDE тести – спільно з Hany El Sayed, PhD (Технічний університет Мюнхена). Аналіз стану проблеми, визначення головних чинників, які впливають на ефективність матеріалів реверсної паливної комірки при малому вмісті благородних металів, оптимізація структури та складу системи реверсної паливної комірки та її окремих складових виконано особисто здобувачем, а саме: оптимізація мікропоруватого шару, застосування методу гарячого пресування для тонких шарів при використанні методу магнетронного напилення, оптимізація вмісту каталітичного матеріалу, дослідження ефективності матеріалів при електрохімічному перетворенні водню на воду та у реверсному режимі; дослідження впливу температури, тиску, концентрації палива, фазового стану палива на питому потужність ПК; отримання нових матеріалів з високою каталітичною активністю за малого вмісту благородних металів для ефективного проходження окисно-відновних реакцій в паливних комірках та електролізерах, а саме інверсний каталізатор  $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ , поруватий каталітично активний композит Pt-C; технологію формування структури подвійного каталітично-активного матеріалу з проміжним шаром Pt-TiC-Ir, опрацювання дослідних даних, підготовка і написання наукових праць тощо.

**Апробація результатів роботи.** Матеріали дисертації представлені на 13 конференціях і семінарах: науковий семінар- COST CM1104 meeting, Barcelona, Spain 2014; науковий семінар – робоча група Chip CAT meeting “Low-precious-metal-content catalysts for PEM fuel cells” workshop, Dijon, France, 2015; Міжнародна конференція Hydrogen days, Prague. Czech Republic - 2016; Міжнародна конференція The Electrochemical Society Meeting, Hawaii, USA 2016; Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ -2017,

Ужгород, Україна 2017; Міжнародна конференція WHTC, Прага, Чехія 2017; Міжнародна конференція The Electrochemical Society Meeting, Washington, USA 2017; Міжнародна конференція IUMRS, Kioto, Japan 2017; Міжнародна конференція MPS Meeting, Будапешт, Венгрія, 2018; Міжнародна конференція WHEC Meeting, Brazil 2018; Міжнародна конференція The Electrochemical Society Meeting, Dallas, USA 2019; XX Міжнародна конференція «Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті», Київ, Україна 2019; Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ - 2019, Ужгород, Україна 2019; Міжнародна конференція ICHMS-2019 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Одеса, Україна 2019; Міжнародний науковий семінар «2019 Talent exchange conference in the Yangtze first city and talent-themed week», Ібінь, Китай 2019.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано **38** наукових праць, з яких **14** статей - у провідних наукових фахових виданнях, що віднесено до кватилів Q1, Q2 та Q3 відповідно до класифікації SCImago Journal, 1 стаття - у вітчизняному виданні, що входить до переліку наукових фахових видань МОН України та **23** публікації - за матеріалами доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6-ти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 12,79 авторських аркушів, вона містить 109 рисунків і 12 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1. ВОДЕНЬ У ВІДНОВЛЮВАНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ**

### **1.1. Воднева енергетика**

Енергія отримана з водню відкриває стійкі способи виробництва та її використання для задоволення всіх потреб людини. Ця енергія дає змогу використовувати велику кількість різноманітних матеріалів та джерел енергії, які будуть застосовані в енергоефективних пристроях. Воднева енергетика – це замкнутий цикл щодо виробництва та використання енергії, отриманої з водню.

Впровадження водневої енергетики робить її більш доступною та чистою, оскільки втілює новітню концепцію замкнутого циклу відновлювальної економіки, оскільки поліпшує використання переривчастої відновлюваної енергії та призводить до належного контролю за сезонним зберіганням енергії. Ця стратегія також передбачає кроки для переходу від існуючої викопної енергетичної системи, що характеризується не лише вибірковістю географічних місць, а призводить до виснаження і руйнування навколишнього середовища, а використання викопної енергетики здійснюється за допомогою енергонебезпечних та забруднюючих інженерних технологій. Відновлювальна енергетика з настанням водневої ери здатна створити систему, що базується на відновлюваних джерелах енергії, а також – на широкому спектрі сировини, як джерела енергії, що включає воду та практично будь-який тип біомаси.

Саме тому, вибір енергії та сировини для неї з урахуванням місцевих особливостей використання нового палива, потенційно зменшує концентровану власність для ринкового контролю, яким характеризується викопна енергетика. Воднева ера також впроваджує використання найефективнішого перетворювача енергії, паливної комірки (ПК) чи універсальної реверсної паливної комірки [1]. На відміну від послідовного та неефективного перетворення енергії теплових двигунів, турбін, ПК здійснює

пряме, унікальне та високоефективне електрохімічне перетворення енергії з палива в електричну енергію та тепло, утворюючи чисту воду.

Відомо, що перший у світі автомобіль з двигуном внутрішнього згоряння використовував водень як паливо. Розробка цього автомобілю належить Франсуа Ісаку де Рівасу, 1806 р.. Але за енергетичних переходів від деревини до викопного палива і вже потім до нафти, технологія внутрішнього згоряння прискорила комерціалізацію саме нафти, а стрімке зростанням споживання енергії почалось з 1970-х рр.. Цей період характеризується численними політичними та економічними кризами, що не уповільнює зростання залежності від енергоресурсів. Прогнозують, що переломним цей період стане у 2050 рр., коли відбудеться перехід на водневе паливо, якому буде відведено світове лідерство в енергопостачанні. Отримання нового палива швидко не змінить використання попередніх, і одночасно будуть використовуватись і прості дрова, вугілля, нафта та природний газ, електроенергія від гідроенергетичних, атомних, теплових та геотермальних станцій, сучасних вітряків та фотоелектричних сонячних батарей. Головне – це віднайти баланс для екологічного використання всіх зазначених енергетичних потреб.

З аналізу деяких видів палива, а саме отриманої з них енергії, відомо що вміст вуглецю зменшується від деревини, вугілля, нафти, природного газу, а специфічна енергія навпаки збільшується: деревина - 20,6 МДж / кг, вугілля - 23,9 МДж / кг, нафта - 45,5 МДж / кг, природний газ - 52,2 МДж / кг. Енергію яку можна отримати з чистого водню дорівнює 142,2 МДж/кг.

На рис. 1.1 показано відношення вуглецю до водню для деяких видів палива, що демонструє спонтанну декарбонізацію, яка відбувається, коли наше суспільство накопичує нові види палива для масового споживання [2].



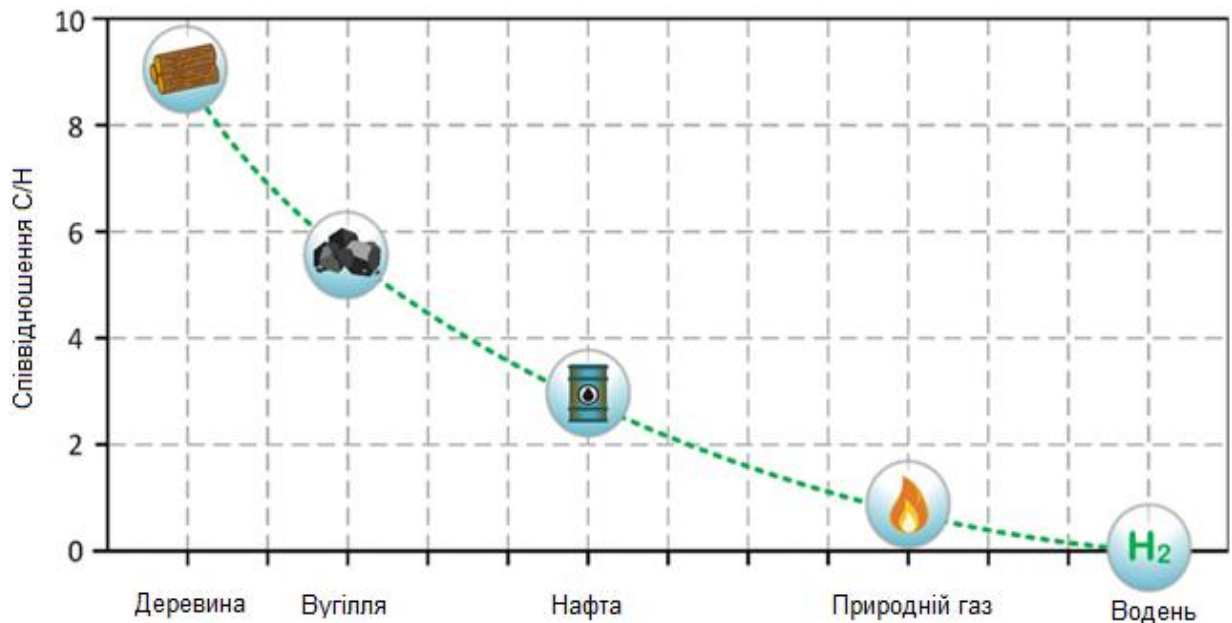


Рисунок 1.1 - Відношення вуглецю до водню в деяких видах палива.

[2]

Завдання по імплементації чистих джерел енергії з водневого палива як необхідного засобу існування людини постає перед світовими лідерами з кінця ХХ ст., що підтверджують численні Конференції ООН з навколишнього середовища та розвитку [3]. Але 2020 рік виявився переломним для цього питання, оскільки нова пандемія та численні локдауни достовірно показали пагубний вплив нашого споживання енергії з великим рівнем шкідливих викидів під час її виробництва.

Перші спостереження різкого зменшення забруднення спостерігались у м. Ухань, Китай, коли світ стикнувся з першою хвилею пандемії, і дані супутникового спостереження за рівнем NO<sub>2</sub> під час початку пандемії Covid та за рік до неї показують різке зменшення NO<sub>2</sub> [4].

В періоди кожного локдауну всі країни спостерігали за поліпшенням повітря на своїй території, але в довгостроковій перспективі це не впливає на рівень забруднення довкілля та екологічну ситуацію в цілому.

Виснаження ресурсів планети та негативний вплив їх нераціонального використання показують тривожні результати екологічної ситуації. Невтішні

цифри по біорізноманіттю, яке вже зменшилось на 75,3%, та багато інших показників пов'язують з екологічною ситуацією довкілля, основною причиною якого є щорічне збільшення викидів CO<sub>2</sub>, поступове зменшення загальної площі лісів, шкідливе використання викопного палива, і як наслідок погіршення стану повітря, особливо у великих мегаполісах, де спостерігається забруднення токсичними важкими металами. Адже всі утворені тверді частинки з розмірами до 1-3 мкм мають відношення до виникнення різних респіраторних та серцево-судинних захворювань [3]. І кожен наступний найтепліший рік лише погіршує цю ситуацію, тому негайні та невідкладні кроки щодо контролю за зміною клімату повинні не лише декларуватись, але й виконуватись. Цей 2020 рік став переломним для багатьох економік країн, але шлях до відновлення екологічної безпеки лежить у безпечній та чистій енергії, яку може забезпечити водневе паливо. І країни ЄС перші заявляють про стратегічні кроки впровадження та становлення водневої ери через «Hydrogen Road Map Europe», яке спрямоване на зменшення викидів CO<sub>2</sub> на 560 млн. тон до 2050р, що за різними підрахунками дозволить зменшити середньорічну температуру на планеті на 2 градуси.

Головною перевагою використання водню у якості палива відзначають суттєву компенсацію під час переривчастого добутку енергії з відновлювальних джерел енергії, яка полягає у виробництві та зберіганні водню (замкнутий цикл зеленої енергії) [1]. А головною метою використання водню, як носія чистої екологічної енергії, є виробництво електроенергії та тепла. Таке паливо можна зберігати та транспортувати з високою густиною енергії як в рідкому так і в газоподібному стані, а також водень можна отримувати на місцях.

На часі, водень отримують за допомогою парового риформінгу з природного газу, хоча використання біометану дозволяє значно зменшити викиди вуглецю під час виробництва водню. Утворення чистого водню можливе за допомогою реверсного режиму ПК, або водного електролізу.

Становлення водневої ери також пришвидшило пошук природних джерел водню, які вже відкриті в декількох країнах. По хімічному вмісту таке паливо в деяких випадках становить водень високої чистоти, в інших місцях у поєднанні з метаном, азотом, гелієм та іншими газами.

ПК це найбільш енергоефективний пристрій для отримання електроенергії, який споживає водень як паливо та кисень (з повітря) в якості окиснювача. Такі пристрої можуть бути застосовані на всіх територіях споживання електроенергії з умовою розподіленого стаціонарного виробництва електроенергії, у великовантажних транспортних засобах та автомобілях. Тому питання пов'язані з роботою таких джерел енергії є актуальними для сьогодення.

Саме тому, впровадження доступних та відомих хімічних та електрохімічних реакції для отримання енергії надає перевагу в сучасних умовах забруднення планети над спалюванням викопного палива, коли відбувається енергоефективне пряме, одноетапне перетворення хімічної енергії, що міститься в паливі чи сполуках (водень або чистий водень), в електричну і теплову енергію з використанням ПК.

Для переходу від економіки викопної енергії до економіки заснованої на використанні водню, за умови наявності технологій, необхідно запровадити нові підходи. До них відносяться:

- циклічний, чистий та корисний шлях при виробництві та використанні енергії;
- широке використання відновлюваних джерел енергії, включаючи добуток та зберігання водню для стабілізації подачі електричної енергії, регулюючи переривчастість, пов'язану з відновлювальною енергією; для виробництва та зберігання водню (так званий буфер для підвищення стійкості енергетичної системи країни чи регіону) [5];
- використання стічних вод як міських так і сільських органічних відходів для одержання газів і сполук, багатих воднем;

- використання водню для декарбонізації діяльності в таких галузях, як промисловість що постачає електричну та теплову енергію; постачання відновлюваної сировини, отриманої шляхом зручної взаємодії водню з біомаси; електропостачання у вигляді комбінованого тепла / охолодження та енергії для будинків та домогосподарств, тим самим впроваджуючи розподілену генерацію електричної та теплової енергії; транспорт, включаючи легкі та великовантажні транспортні засоби та автомобілі для наземного, морського та аеронавігаційного застосування;
- розподілення енергії між секторами, країнами та регіонами, які використовують гази та сполуки у якості палива, багаті воднем;
- запровадження водню, як одиниці енергії та одночасного відкриття ринку такого палива;
- спрощення доступу до такої енергії в різних країнах або організація виробництва такого палива на їх територіях.

Найпростішим виробництвом чистого водню є його отримання від електролізу води, яке може здійснюватися з використанням електричної енергії від інших відновлюваних джерел енергії, таких як енергії вітру, сонячної енергії або енергії води. У таких випадках є дві додаткові переваги при отриманні водню. Перша полягає в тому, що водень може бути використаний для доповнення та коригування електричної енергії (так званий переривчастий видобуток), коли існує дефіцит активності води, вітру, сонця чи океану, але попит на споживання електроенергії існує. Водень, що вже добувається та акумулюється, легко перетворюється на електроенергію за допомогою ПК. Інша корисна властивість акумулювання водню проявляє себе у підвищенні стійкості всієї енергетичної системи країни чи регіону, стабілізуючи регіональну мережу розподілу електричної мережі.

І головне – це чиста енергія, що відповідає всім можливим запитам декарбонізації, для поліпшення соціальних та екологічних потреб, а отже і цілям сталого розвитку, до яких приєдналась і Україна. Оскільки

декарбонізація впливає на зменшення або повне виключення вуглекислого газу з процесу утворення енергії. На думку Світового економічного форуму, повна декарбонізація наших енергетичних систем є єдиним рішенням для стабілізації клімату. А на практиці досягнення нульового викиду вимагає переходу на чисті джерела енергії та повного переходу від викопного палива до електроенергії з чистих джерел. Такий процес декарбонізації впливає на промисловість у двох різних напрямках. Один з них пов'язаний з постачанням чистої електроенергії високої теплової ефективності. Різного роду обладнання та систем можуть використовувати енергії з ПК. Іншим напрямком є постачання сировини, головним чином для хімічної промисловості, що виробляється із викопного палива і складається з безлічі вуглеводнів, які можна альтернативно виготовляти з водню та біомаси, таким чином відтворюючи їх. Важливим аспектом у використанні водневих енергетичних технологій є те, що водень як основне паливо, виробляється та використовується в дуже великих масштабах у різних галузях промисловості протягом багатьох років. І хоча його застосовують у якості хімічного продукту, а не палива для отримання енергії, основні методи виробництва, зберігання та транспортування водню начасі відомі та поширені.

Як вже зазначалось, найефективнішою технологією отримання водню є використання електролізу (електролізна ПК), а реверсний режим перетворення водню (з окиснювачем) на воду забезпечує високоефективна технологія ПК. Паливна комірка (ПК) - це пристрій, який безпосередньо перетворює хімічну енергію в електрику за допомогою електрохімічного окислення палива (водню, метанолу тощо). Схематично принцип дії ПК та складові елементи ПК з полімерним електролітом показані на рис. 1.2. В основному паливна комірка складається з шару електроліту, який знаходиться між двома пористими електродами (анод і катод). На аноді паливо, таке як водень, окислюється в протони вивільняючи електрони, тоді як на катоді кисень відновлюється і

комбінується з протонами, що пройшли електроліт, та електронами із зовнішнього контуру, утворюючи воду.

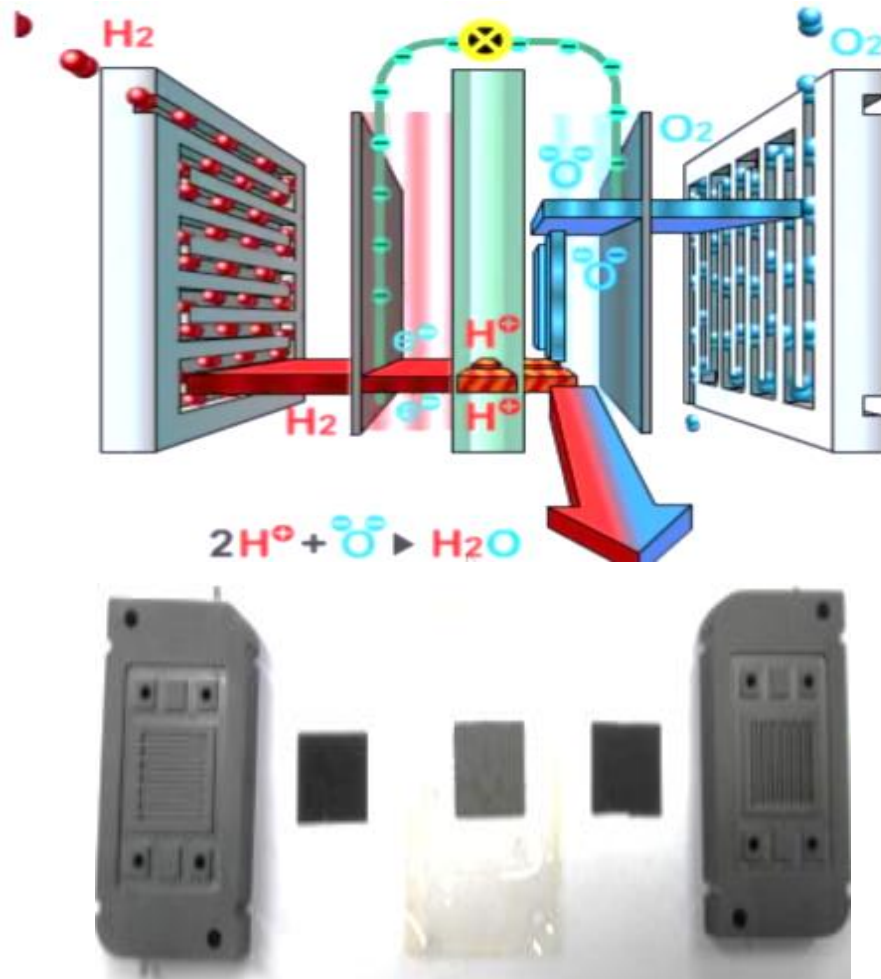


Рисунок 1.2 – Принцип роботи ПК з полімерним електролітом та реальний вигляд елементів ПК.

З точки зору електроліту ПК можна класифікувати на багато типів, такі як лужні (як правило, KOH) паливні комірці (ЛПК – AFCs), фосфорнокислі ПК (ФКПК – PAFC), ПК на основі розплавленого карбоната (РКПК – MCFC), де електролітом використовується суміш Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, твердооксидні чи керамічні ПК (наприклад, ітрій стабілізований цирконієм КПК – SOFC та протон-обмінні полімерні ПК). КПК та ПК з полімерним електролітом ще розділяють за температурою роботи. В обох типах ПК розрізняють

високотемпературні (800-1000 °С для КПК з керамічним електролітом та 110-180 °С для ПК з полімерним електролітом) та низькотемпературні паливні комірки (500-600 °С для КПК та 40-80 °С для ПК з полімерним електролітом). Серед цих ПК останні, мають найбільш широке застосування за рахунок низької температури експлуатації електроліту (системи вцілому) 40-80 °С. З точки зору імплементації для транспорту та мобільних пристроїв окрім низької робочої температури, перевагами ПК з полімерним електролітом становляться високе значення питомої потужності, швидкий запуск, достатньо висока ефективність, легке та безпечне керування. Порівняння основних типів ПК представлено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Порівняння різних типів паливних комірок

Тип ПК	Тип електроліту	Паливо	Шкідливі домішки	Т, °С	Електрична ефективність, %	Носій заряду
ПК	Nafion	H <sub>2</sub>	CO, H <sub>2</sub> S	60-80	40-60	H <sup>+</sup>
ПК	Полібен-замідазол	H <sub>2</sub>	CO	110-180	50-60	H <sup>+</sup>
КПК	Ітрій стабілізований цирконієм	Вуглеводні (метан, пропан)	Сульфіді	800-1000	55-65	O <sup>2-</sup>
РКПК	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiAlO <sub>2</sub>	Метан	Сульфіді, Галіди	600-700	55-65	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
ФКПК	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> в SiC,	H <sub>2</sub>	CO, H <sub>2</sub> S, Силоксан	160-220	36-45	H <sup>+</sup>
ЛПК	розчин калію (KOH),	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	0-230	60-70	H <sup>-</sup>

Продовження таблиці 1.1

МПК	Nafion	Розчин метанолу	CO	25-110	35-60	H <sup>+</sup>
БПК	Nafion	NaBH <sub>4</sub>	-	20-85	40-50	Na <sup>+</sup>

За аналогічним принципом роботи та характеристиками розглядають електролізні ПК. Як і для КПК, високі температурні режими (700-900 °С) керамічної електролізної комірки (КЕК - SOEC) забезпечують високі величини коефіцієнту корисною дії (ККД), а саме до 95%. На ринку існують й інші технології електролізерів такого типу [6]. Як і ПК, вони поділяються за типом електроліту (таблиця 1.2). У комірці лужного електролізера (АЕС) електроліт виготовляється з рідких розчинів NaOH або KOH, таким чином, що OH стає провідником йонних зарядів; така технологія використовує вуглець, перехідні або благородні метали в якості каталітично активних матеріалів, електродів і з'єднувачів і працює при низьких температурах 40-90 °С. Електролізер на основі протон-обмінної мембрани (ПК з полімерним електролітом) має електроліт, що складається з гідратованої полімерної мембрани і проводить протони через мембрану (див. розділ 3.1), в основі електродів містить вуглець, платину та іридій, робоча температура коливається в межах від 20 до 150 °С. Основні внутрішні та експлуатаційні особливості для вказаних типів електролізера узагальнені в таблиці 1.2, яка також містить порівняння між цими пристроями. В таблицю не внесені достатньо нові, але ще не комерційні, методи електролізу для отримання водню. Серед них можна виділити мікробіологічну електролізну комірку (МЕК) [14]. МЕК використовує екзоелектрогенні бактерії, що мають змогу передавати електрони позаклітинно. У МЕК генерація струму відбувається за рахунок мікроорганізмів у відповідному середовищі, до якого підведена додаткова зовнішня потужність. Електрохімічно активні бактерії (ЕАБ) колонізуються в



аноді МЕК, споживають джерело енергії та субстрат, наприклад органічні відходи, і виробляють протони, які проникають через розчин електроліту і переходять мембрану сепаратора до катоду МЕК. Такі бактерії також окрім протонів генерують електрони, які відбираються у зовнішній контур, а на виході перетворення утворюється  $\text{CO}_2$  як відходи реакції [7].

Таблиця 1.2

Різні типи електролізерів, їх особливості

Тип електролізера	З лужним електролітом (ЛЕК)	З полімерною мембраною (ПЕК)	З керамічним електролітом (КЕК)
Тип електроліту	Розчин NaOH, KOH	Полімерна мембрана	Кераміка
Носій заряду	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$ , $\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{O}^{2-}$
Реакція на катоді	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
Реакція на аноді	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Матеріал електродів	Ni, C	C	Кераміка
Каталізатори	Ni, Fe, Pt	Pt, Ir	Ni, LSM, LSCF
Матеріал з'єднувачів (interconnect)	метал	Вуглець-метал	Модифікації нерж. сталі та кераміка
Робоча температура (°C)	40-90	20-150	600-900
Порівняння видобутку водню та вихідні характеристики [13]			
Робоча температура (°C)	80	80	800

Продовження таблиці 1.2

Робочий потенціал (В)	1.9	1.7	1.15
Внутрішній опір (Ом·см <sup>2</sup> )	2.5	0.5	0.15
Утворення водню (моль Н <sub>2</sub> / м <sup>2</sup> ·год)	50	175	211
Виробництво водню на спожиту енергію (моль Н <sub>2</sub> / кВт·год)	27	40	110

На катоді МЕК протони та електрони зовнішнього кола перетворюються на газоподібний водень. У випадку керамічних електролізних комірок висока температура таких пристроїв перетворює воду на пар (газ), тим самим зменшуючи величину потенціалу, при якому починається електрохімічне перетворення, який суттєво відрізняється від звичайного електролізу води, і як наслідок для утворення водню буде використана менша кількість енергії. А випадку МЕК ці затрати ще менші. Значення потенціалу відкритого кола, яке відповідає за початок реакції електролізу води і утворення водню становить: 1,9 В для лужних електролізних комірок; 1,51 В для полімерних (протон-обмінних) електролізних комірок; 0,9 В для керамічних електролізних комірок КЕК (таблиця 1.2); та наднизького значення 0,25 В для МЕК [8]. Швидкість утворення водню в МЕК наразі досягає 70 моль Н<sub>2</sub> / кВт год. Технологія електролізу з використанням мікроорганізмів в умовах забруднення довкілля виглядає дуже перспективною, оскільки майже будь-яка біологічна речовина, як органічний донор електронів може бути використана у вигляді субстрату МЕК. А саме: побутові стічні води, океанські та морські осади, анаеробні осади стічних вод, ацетат, бутират, глюкоза, етанол; полімерні матеріали, такі як целюлоза та білки; складні суміші, наприклад такі як молочний гній, стічні води життєдіяльності деяких тварин, стічні води пивоварні та інші відходи

промисловості та особливо агробізнесу. Суттєвою перевагою МЕК у порівнянні з іншими типами електролізних комірок виявляється відсутність інколи вартісних каталітично-активних матеріалів (благородні метали), оскільки мікроорганізми стають біокаталізаторами для отримання водню високою чистоти [7]. Такий метод дозволяє суттєво знизити витрати при його використанні (режим ПК), оскільки відсутні процеси додаткового очищення.

Незважаючи на всі відомі або новітні технології виробництва водню, існують можливості видобутку природного водню. [9]

Перші водневі свердловини, які фактично виробляють природний водень у світі, досліджуються в Буракебугу, Малі, Африка, компанією Petroma Inc. Важливо відмітити, що ці поклади були відкриті випадково при пошуку води, так необхідної для регіону. Непрямий пошук розкрив присутність газоподібного джерела, що складається з 98% чистого природного водню, 1% азоту та 1% метану, який зараз досліджується та використовується місцевими для виробництва електроенергії [10]. Свердловини природного водню знаходяться трохи більше за 100 метрів під землею, що дає підстави стверджувати – цей енергетичний ресурс може бути доступний у мілководних свердловинах, для яких технологічні установки для розвідки простіші та дешевші. У перспективі, природний водень може надати надзвичайні можливості отримати паливо з низькою вартістю, але на часі отримання такого чистого водню базується на відомих методах парового риформінгу природного газу та електролізу води. Нагадаємо, що останній метод отримання водневого палива характеризується ефективністю процесу перетворення води у 95%.

З впевненістю можна сказати, що водень однозначно буде доступний промислово або природним способом як паливо XXI століття для екологічно чистого, комерційного застосування.

Енергетика на водні буде позитивно і безпосередньо впливати на промисловий сектор. Окрім постачання електричної енергії, вдосконалення та

поширення водневих технологій вона відкриває можливості забезпечити населення та промисловість високоякісним теплом. Але як будь-який енергетичний перехід такий крок супроводжується певним проміжком часу, технологіями та інвестиціями для зміни інфраструктури. [11].

Серед різних можливостей для прискорення комерціалізації водневих енергетичних технологій, успішно впроваджуються так звані дорожні карти (US Hydrogen Roadmap, Hydrogen Roadmap Europe, National Hydrogen Roadmap –Australia).

Хоча перші моделі транспорту поєднують в собі і технології акумуляторних батарей і ПК [11], останні на відміну від акумуляторів, не потребують зарядки і не втрачають багато енергії при перетворенні між електричною та хімічною енергіями. Накопичення енергії в деякій формі палива є більш ефективним, ніж у будь-якому типі акумуляторної батареї, оскільки це покращує енерговмісність –густину потужності системи та в кінцевому підсумку дальність руху транспорту. Зберігання водню в твердому стані це питання, з яким стикається наукове співтовариство з часу, коли водневе паливо почало розглядатись як альтернативне джерело енергії. Водень може зберігатися в газоподібному або рідкому вигляді, але це не бажано, оскільки сам процес вимагає розширення енергії, що значно зменшує доступність такого палива.

Для технології ПК водень як паливо потрібен у певній формі. У транспортних засобах водень може зберігатися у вигляді криогенної рідини або газу під тиском. Однак зріджування водню є дорогим, а зберігання такого надзвичайно холодного палива в транспортному засобі є складною інженерною проблемою. Зберігання водню вимагає значних витрат енергії на стиснення, суворих заходів безпеки та великих об'ємних резервуарів. Природний газ використовується як джерело водню в деяких конструкціях систем на паливних комірках для великих стаціонарних станцій генерації електроенергії. Однак обмеження ваги та простору при проектуванні

мобільних технології стає на заваді використання технології криогенного зрідження або стиснення. Пропонують вуглецеві наноконденсатори або трубки для зберігання водню; однак ця технологія ще не має комерційного підґрунтя. Однією з найперспективніших технологій є зберігання за допомогою гідридних балонів, хоча також існують обмеження пов'язані з вагою, які згадувались раніше. А зберігання водню за допомогою вуглецевих матеріалів, пористих речовини та металевих органічних каркасів являє собою ще одну нішу досліджень у водневій енергетиці. Бажаною метою є ваговий відсоток у кількості нарівні рівні 6,5 мас.% ємності водню для зберігання. Цей очікуваний відсоток ємності для зберігання водню не був досягнутий у жодному твердотільному матеріалі при бажаних умовах температури та тиску, а саме на рівні кімнатної температури та атмосферному тиску. Міністерство енергетики США (DOE) на часі регулює та встановлює цілі, щодо потреб у більшості з аспектів водневої енергетики, і для зберігання водню визначають значення як гравіметричної, так і об'ємної ємності сховища (накопичувача). Мається на увазі гравіметрична ємність сховища до кількості газового водню, який може створити дана вага накопичувального матеріалу, тоді як об'ємна ємність накопичувача передає кількість водню, що міститься в заданому обсязі такого матеріалу. Саме високі значення обох параметрів бажані для відповідного зберігання водню. Однак якщо вага зберігання занадто велика, дальність руху автомобіля буде обмежена, а якщо зберігання занадто об'ємне, багажне приміщення також буде обмежене.

Перехід на водневу енергетику – це комплексне завдання, коли необхідно забезпечити ефективний баланс при впровадженні. Наприклад лише для частини, що відноситься до зберігання водню, важливими є вимоги до бортового зберігання водню а саме низький робочий тиск, низьку робочу температуру тобто, швидку кінетику поглинання / вивільнення водню, низьку теплоту утворення, необхідної для виділення водню, низьке тепловідведення під час утворення екзотермічного гідриду, обмежені втрати енергії під час

заряду та розряду водню, висока стабільність відносно атмосфери та вологості протягом тривалого циклу експлуатації, низька вартість переробки та зарядки. Незважаючи на інтенсивну дослідницьку діяльність у цьому полі, бажаних рівнів зберігання водню поки що, не досягнуто.

Як вже згадувалось, серед приладів перетворення енергії, що споживають водень, технології ПК займають унікальне місце. Для широко застосування та без великих затрат на розбудову інфраструктури виділяють воденьмісне паливо метанол, який є ідеальним носієм водню для транспортування, оскільки він рідкий при кімнатній температурі та тиску навколишнього середовища. Вивільнення водню зі зв'язаного стану в молекулі метанолу здійснити простіше, ніж у інших видах рідких палив. Більше того, метанольне паливо не містить сірки, яка є шкідливою для ПК, а високе відношення водню до вуглецю в метанолі робить його перспективним паливом у водневій енергетиці. Дійсно, галон палива метанолу містить навіть більше водню, ніж кількість криогенного рідкого водню. Тому не дивно, що на часі, наявним та більш комерціалізованим ПК є низькотемпературна ПК з полімерним електролітом, та в меншій кількості метанольна паливна комірка (МПК). Головною перевагою таких комірок слід відзначити відносно невелику робочу температуру. З основних викликів, що стають перед дослідниками та конструкторами таких пристроїв виділимо наступні:

1. Необхідність зменшення витрат на виробництво електродів.
2. Зниження кількості або повна (часткова) заміна вартісного та рідкого матеріала платини (особливо для МПК, електролізних ПК).
3. Розробка більш дешевої протон-провідної мембрани.

У кожному з цих пунктів вже досягнуто значного прогресу. Кілька десятків років тому запас палива, який був лише однією частиною всієї енергосистеми паливних комірок, коштував 5000 доларів за кіловат. На сьогодні загальна вартість системи ПК (батарея паливних комірок, реформатор метанолу та супутні компоненти) знизилася до менш ніж 500

доларів за кіловат (при виробництві), і за умов розробки та оптимізації в найближчому майбутньому прогнозують вартість енергосистеми системи в межах 50 доларів за кіловат.

Компанія Ballard Power Systems зосередилась на зменшенні вартості пластини (колектор та газорозподільний електрод) із 100 доларів за пластину до приблизно 1 долара. У співпраці з Джонсоном Метті, Ballard Power Systems знизив вартість платинового каталізатора на систему (приблизна потужність батареї ПК на один автомобіль) до 140 доларів, що не набагато більше, ніж вартість платини, що використовується в каталітичному перетворювачі в вихлопній системі двигуна внутрішнього згорання. Виробник мембран DuPont оголосив, що майбутні мембрани обійдуться в 10 доларів або менше при досягненні великих обсягів виробництва. У реформаторі метанолу також позитивні зміни. Наприклад, реформатор метанолу Джонсона Метті має параметри по часу утворення водню з метанолу на рівні 20 секунд для 50% утворення водню і 100% водню лише за 50 с. Така система переробки палива є високоефективною, вивільняючи 89% водню, що міститься в паливі метанол. Daimler Benz зменшив вагу випаровувача, що постачає реформатор, з 300 кг до лише 3 кг, одночасно збільшуючи ефективність самого процесу. Існує досить велика низка провідних гравців, таких як Daimler Benz, Toyota, General Motors та BMW, Volkswagen та інші які працюють в цих напрямках і готові сприяти розповсюдженню перетворювачів на ПК. Тим не менш, необхідними є наступні кроки які потрібно вирішити в напрямку ПК.

1. Вміст благородних металів потрібно звести до мінімально-необхідного рівня за умов покращення довготривалої ефективності анода та зосередитись на пошуку кращих каталітично-активних матеріалів.

2. Мембранні властивості потрібно покращити з точки зору чутливості до водного балансу та пригнічуючого ефекту перехресної дифузії палива (у випадку МПК так званий кросовер метанолу). Незважаючи на

те, що протон-обмінні йономерні мембрани демонструють найкращі показники та найбільшу довговічність для застосування в ПК, висока вартість та проникність метанолу через мембрану може обмежити використання МПК в майбутньому.

3. Слід створити нову або оптимізовану технологію для виробництва.
4. Кінцева мета досліджень технології створення мембран – мембрани з низькими омічними втратами для малопотужних системи ПК.
5. З метою зменшення використання дорогоцінних металів і, таким чином вартості та широкого впровадження, оптимізувати технологію виробництва електродів. І в першу чергу це стосується оптимізації мембранно-електродного комплексу (анод-електроліт-мембрана) ПК та електролізних ПК. Наукова проблема, головним чином, полягає у розробці каталітично-активних матеріалів, дослідженні та оптимізації швидкості процесів в структурі електродів ПК під впливом різних фізичних факторів (температура, тиск і т.д.).
6. Важливим завданням застосування таких водневих технологій, є запобігання отруєння платинових матеріалів СО, наприклад отруєння платинових анодів СО.
7. Вирішити питання про те, чи існує альтернатива платині для застосування у технології ПК, яке неодноразово виникає в літературі через її вартість та її отруйну природу.
8. Необхідно також визначити мінімально-активну кількість каталітичного матеріала для анодного та електродного електродів ПК, електролізної ПК.
9. Слід вирішити наявні інженерні завдання, пов'язані з проектуванням та експлуатацією систем на ПК.



## 1.2. Універсальна реверсна паливна комірка

Цикл зберігання електрохімічної енергії представлено на рис. 1.3, який полягає у виробництві  $H_2$  як енергоносія від розщеплення води, та подальше використання такої енергії, що покладається на чотири елементарні реакції, тобто реакцію виділення водню (HER-РУВ), реакцію окислення водню (HOR-РОВ), реакцію виділення кисню (OER- РУК) та реакцію відновлення кисню (ORR- РВК).

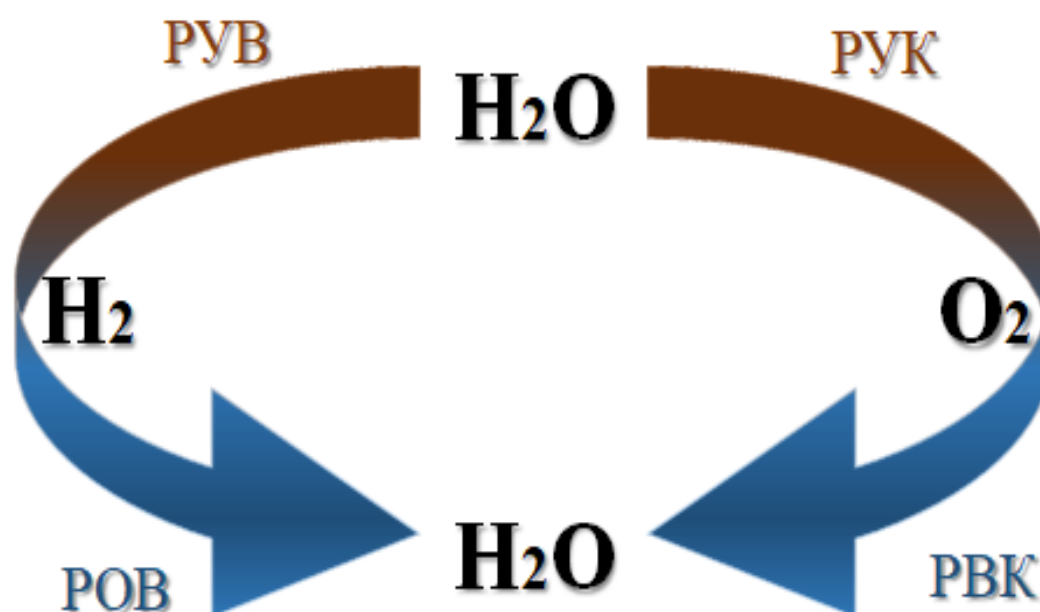


Рисунок 1.3 – Цикл водню та кисню для накопичення та перетворення енергії. Дві напівкомірчані реакції для зберігання енергії шляхом електролізу води – це реакція виділення кисню (РУК) та реакція виділення водню (РУВ), а дві напівкомірчані реакції для перетворення енергії - це реакція відновлення кисню (РВК) та реакція окислення водню (РОВ).

І саме тут, головна мета полягає в тому, щоб рекомендувати систематичні протоколи для вимірювання активності цих чотирьох реакцій та еталонні дії для порівняння, що є критичним для полегшення досліджень та розробки каталітично активних матеріалів високої активності та стабільності

та структури електродів ПК та електролізної ПК. В системах на таких пристроях при електрохімічному перетворенні водню на електрику та навпаки одночасно проходять 2 реакції з 4х вищезгаданих. На рисунку 1.4 а) схематично представлено реалізацію циклу зберігання електрохімічної енергії, яка складається з двох пристроїв: ПК та електролізної ПК (реверсна система ПК). У випадку коли один пристрій реалізує всі 4 елементарні реакції, тобто процеси ПК та електролізної ПК, його називають універсальна реверсна паливна комірка (УРПК, рис. 1.4 б).

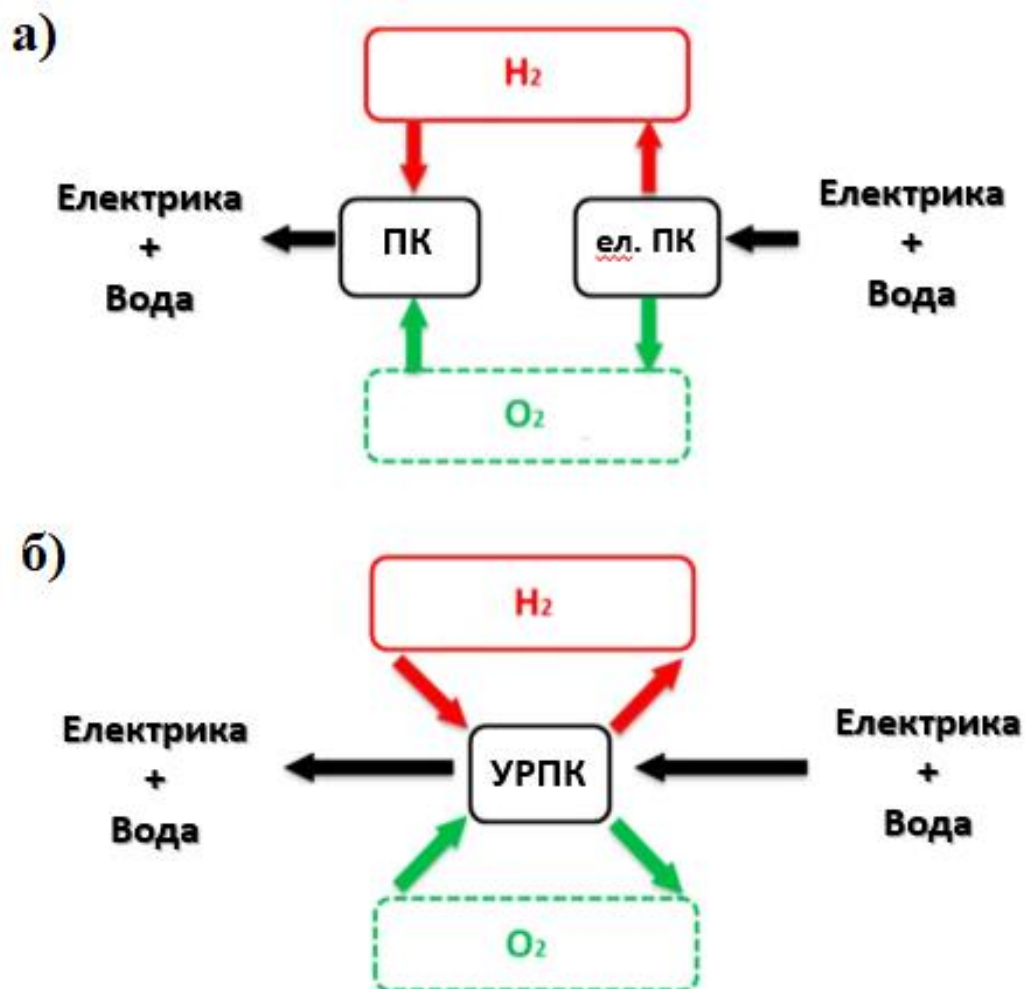


Рисунок 1.4 - Схема реверсної системи ПК а) та універсальної реверсної ПК б) [12]

Докладні відомості про електрохімічне налаштування ПК та електролізних ПК, вимірювання та аналіз даних, що використовуються для кількісної оцінки процесів УРПК у кислотних та основних розчинах, наводяться як приклади найсучаснішої специфічної та масової активності каталітичних матеріалів. Необхідно коректно проводити експерименти та надавати загальні рекомендації відповідних реакцій, включаючи конструкцію комірок, структури електродів, вибір каталітичних матеріалів. Важливим є розробка експериментальних протоколів, включаючи збір та обробку даних, таких як омічна та фонові корекції та оцінка поверхні каталітичних матеріалів, практичність тестів та порівняння різних класів цих каталітичних матеріалів. Нарешті, необхідно якісно оцінювати специфічну та масову активність деяких сучасних каталізаторів для полегшення порівняння та трактування активності каталізаторів для цих чотирьох реакцій у різних лабораторіях.

В роботі досліджуються ПК та електролізні ПК з полімерним електролітом.

Зберігання електричної енергії в хімічних зв'язках, за допомогою вищезгаданих окисно-відновних реакцій [13], що дозволяють отримувати  $H_2$  як енергоносії (процеси червоного кольору, рис. 1.3) забезпечує високу щільність енергії відносно інших технологій зберігання, таких як літій-йонні акумулятори. Розщеплення води електрохімічними методами включає дві напівкомірчані реакції: відновлення води до виділення водню на негативному електроді та окислення води до виділення кисню на позитивному електроді. А зворотні процеси отримання електричної енергії проходять в ПК (процеси синього кольору, рис. 1.3). Стандартний потенціал водневого електрода становить 0 В порівняно з еталонним (реверсний) водневим електродом (RHE-EVE), а електрокаталізація кисню – 1,23 В проти EVE при стандартних умовах (25 °C, 1 бар тиску  $H_2$  або  $O_2$ ) [14] і, 1,168 V проти RHE при температурі 80 °C, яка зазвичай є робочою температурою ПК. Вище цих

рівноважних потенціалів термодинамічно надається перевага напівкомірчаному окисленню, реакції окислення водню (РОВ) або реакції утворення кисню (РУК), і нижче якої, термодинамічно кращими є відповідно реакції виділення водню (РУК) та реакції відновлення кисню (РВК) [15, 16]. Каталітично активні матеріали потрібні для підвищення кінетики цих реакцій, а отже задоволення практичного попиту на підвищення ефективності електрохімічного перетворення в ПК та електролізній ПК та зменшення втрати енергії протягом повного циклу. Вчені намагаються розкрити та встановити принципи проектування каталізаторів з більшою активністю завдяки систематичним експериментальним та обчислювальним дослідженням [17-19], частина з них зосереджена на збільшенні масової питомої поверхні каталітично-активних матеріалів шляхом проектування та створення нових структур каталітичних шарів / електродів [20, 21]. Розуміння механізмів реакцій, отримання максимально можливих значень специфічної активності каталітичних матеріалів та визначення активних ділянок для каталізації процесів УРПК досліджуються системно, і в багатьох випадках результати пов'язують з чітким визначенням поверхні матеріалів, наприклад монокристалічні грані [22, 23]. Розвиток високоактивних електрокаталізаторів для практичного використання пов'язаний з визначеними методологіями електрохімічних вимірювань [24, 25] та порівняльного оцінювання з сучаснішими електрокаталізаторами [26]. На жаль, на сьогоднішній день ретельне порівняння таких досліджень в реально діючих пристроях ПК та електролізних ПК в більшості випадків надає лише змогу оцінити працездатність всього пристрою, і на жаль частими стають випадки, коли електрокаталітичний матеріал проявляє себе безперспективно, хоча електрохімічні тести на електрокаталізацію були вдалими. І оскільки бракує систематичних експериментальних протоколів у дослідженнях таких систем, необхідно зосередитись на підходах до електрохімічного вимірювання та аналізу даних процесів ПК та електролізної ПК для кількісної

оцінки кінетики при електрохімічному перетворенні, вказати специфіку та тенденції активності в різних класах каталітичних матеріалів в реальних умовах. Для цих завдань необхідними є визначення поверхні [27, 28], типів та структури газодифузійних електродів [29], експериментальні дані в промислово важливих умовах (великі густини струму та високі температури) [30], порівняння структури тонкоплівкових електродів [25], визначення всіх характеристик інтерконектів [31, 32], чистота електрокаталітичного матеріала [33], та процеси корозії [34]. Зупинимось на визначенні питомої та масової активності наночастинок каталітично активного матеріала, отриманого методом каталітичних чорнил, у триелектродних комірках.

Рекомендований набір практик для вищезгаданих чотирьох реакцій спрямовує дослідників на збирання та повний аналіз даних, порівняння яких дає визначення специфічної та масової активності найсучасніших каталітично активних матеріалів (включно з дорогоцінними) для кожної з процесів УРПК (рис 1.5).

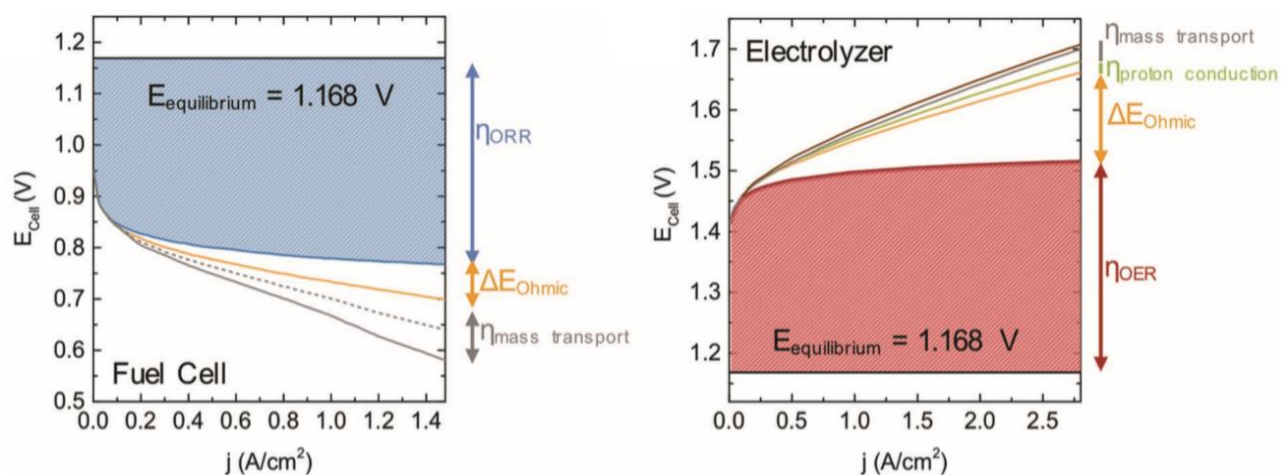


Рисунок 1.5 - Внесок різних втрат напруги в загальну напругу комірки з паливом Н<sub>2</sub>/ повітря для ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом [35].

Для ПК на втрати напруги в першу чергу впливає повільна кінетика РВК,  $\eta_{\text{ORR}}$  (затінена область під синьою лінією); і в меншій мірі інші фактори: омичний опір  $\Delta E_{\text{Ohmic}}$  та повільний масовий обмін  $\text{O}_2$   $\eta_{\text{O}_2}$ . Експериментальна крива поляризації  $E_{\text{комірки}}$  виділена сірим кольором (температура  $80^\circ \text{C}$ , 100% відносна вологість, загальний тиск 150 кПа, вміст платини на вуглецевому носії в каталітичному шарі електродів ПК  $0,4 / 0,4 \text{ mgPt cm}^{-2}$ , стехіометричні потоки палива та окиснювача  $s = 2,0 / 2,0$ ; коригування  $E_{\text{комірки}}$  50% позначено  $\eta$  (сіра пунктирна лінія);  $\eta_{\text{O}_2}$  коригування позначено помаранчевим кольором;  $\eta$  крива поляризації РВК (втрати мас) та  $\Delta E_{\text{ом}}$  (синя лінія), отримана шляхом екстраполяції напруги в комірці при низькій щільності струму ( $< 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ ) за рівнянням Тафеля; термодинамічно прогнозована рівноважна напруга в комірці з паливом  $\text{H}_2 / \text{O}_2$ , Рівновага (чорна лінія). На графіку справа: внесок різних втрат напруги в загальну напругу водневої електролізної комірки з полімерним електролітом. На втрати напруги впливає повільна кінетика утворення кисню,  $\eta_{\text{OER}}$  (затінена область під червоною лінією); а також інші фактори: омичний опір ( $\Delta E_{\text{ом}}$ ), опір протонної провідності на позитивному та негативному електродах, масовий обмінний опір  $\text{H}_2$  і, можливо  $\text{O}_2$ . Горизонтальна чорна лінія - це термодинамічно прогнозована рівноважна напруга в комірці з паливом  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  (рівновага); найвища крива - це експериментальна вимірювана напруга електролізної комірки при тиску навколишнього середовища та параметрах:  $80^\circ \text{C}$ ,  $5 \text{ mLH}_2\text{Oxv}^{-1}$ . Вміст платини на вуглецевому носії на катоді електролізної комірки становив  $0,35 \pm 0,05 \text{ mgPt cm}^{-2}$ , а іридію на анодному електроді –  $2,00 \pm 0,25 \text{ mgIr cm}^{-2}$  [35]. Як бачимо головним чинником ефективності кривої поляризації як у випадку ПК, так і електролізної ПК в першу чергу становить кінетика процесів пов'язаних з киснем; потім омичні втрати, які дають більшу величину для електролізної ПК. Головним чинником омичних втрат вважається електроліт (протон-обмінна мембрана).

При формуванні систем, де такі реакції протікають одночасно, ідентифікація та оптимізація не лише електрокаталізаторів, а і всіх параметрів, потребують дуже ретельної та точної оцінки. У випадку визначення питомої та масової активності електрокаталізації водню та кисню необхідно мати детальні експериментальні протоколи, які спрямовують до надійного вимірювання окисно-відновних реакцій. А розуміння механізмів протікання електродних реакцій ПК (РОВ, РВК) та електролізної ПК (РУВ, РВК) на різних матеріалах може надати загальні принципи щодо розробки матеріалів та процесів, а також на додаток полегшити відкриття нових каталітично-активних матеріалів. Перш за все, досі вивчаються детальні механізми реакцій утворення та відновлення кисню в кислотно-лужному середовищі. Як правило, ці процеси можуть тривати в механізмах Ленгмюра-Хіншелвуда (ЛХ) або Елей-Рідала (ЕР) [34]. Механізм ЛХ включає всі реакційно-здатні проміжні продукти на поверхні, тоді як механізм ЕР включає компоненти електроліту, що реагують з поверхневим проміжним продуктом. Незважаючи на суперечки щодо механізму, механізм ЕР є загальновизнаним із меншим бар'єром енергії реакції, ніж у механізмі ЛХ [36], і теоретичні роботи багатьох теоретиків за цими реакціями основані саме на механізмі ЕР. Розділяють два можливих шляхи реакції в механізмі утворення (evolution reaction), двоступінчастий і чотириступінчастий шлях залежно від відносної стійкості проміжних продуктів  $O^*$  і  $OOH^*$ , що утворюються після адсорбції  $O_2$  на каталітично-активному матеріалі [37]. Так, автори намагаються описати детальний шлях, за яким відбуваються реакції РУВ та РУК, а також пропонують рішення для визначення бажаного шляху реакції. Дорогоцінні метали, такі як платина (Pt), іридій (Ir) і рутеній (Ru) [38], які використовуються самостійно чи на носії, як правило, необхідні для сприяння реакції РУВ для отримання водневого палива в результаті електрохімічного розщеплення води, РВК в паливній комірці для перетворення енергії, і РУК в металеві-повітряних акумуляторах для зберігання енергії.

Найважливішим питанням, окрім вимоги до високої каталітичної активності, пов'язаним з цими каталітично-активними матеріалами, є їх обмежені запаси та порівняно висока вартість, що виключає ці технології відновлюваної енергії у широкомасштабних комерційних застосуваннях поки не буде знайдено рішення зменшення вмісту благородних металів чи їх повної заміни. У зв'язку з цим, величезні зусилля були спрямовані на розробку нових електрокаталізаторів, аби повністю, або частково замінити каталізатори вартісних металів у майбутніх водневих технологіях. Поряд з інтенсивними дослідницькими зусиллями з розробки недорогоцінних електрокаталізаторів для зменшення або заміни каталітично активних матеріалів з дорогоцінних металів були широко вивчені різні матеріали на основі вуглецю, які не містять металів, оскільки вони мають унікальні переваги для каталізу завдяки їх перетворюваній молекулярній структурі, широкого поширення і високій толерантності до кислих / лужних середовищ, за умов використання в якості альтернативних матеріалів для HER / OER / ORR. Як було показано з досліджень: графен, [39] графіт, [40] вуглецеві нанотрубки леговані азотом (VA-NCNTs), [41] та графенові шари, леговані азотом [42-43] мають чудові каталітичні властивості. Присутність азоту в графені, легованому N, призводить до отримання більшої кількості хімічно активних ділянок, виникає більша щільність дефектів, що приводить до високої електрохімічної активності. Завдяки цим покращеним електронним властивостям, каталітично активні матеріали, леговані N і приєднані до C, мають перспективи для широкого спектру застосувань, включаючи каталітично активні матеріали, що не містять металів, в системах паливних комірок. Останнім часом каталізатори на основі нітриду вуглецю ( $C_3N_4$  і  $C_2N$ ), включаючи графітові та піридинові фрагменти N, є перспективними матеріалами, завдячуючи своїй конкурентоспроможності в широкому діапазоні процесів для електрохімічного перетворення, незважаючи на те, що чисті  $C_3N_4$  і  $C_2N$  самі по собі є інертними для протікання реакції реакцій ПК та електролізної ПК.



Посилення каталітичної активності графену,  $C_3N_4$  та  $C_2N$ , за рахунок гетероатомів, є ефективним способом керування його електронною структурою та електрохімічними властивостями. З допінг-ефекту, який демонструє кращі показники для реакцій РУВ, РУК, РВК, автори теоретичного дослідження надають докази того, що структурна деформація та періодичні дефекти решітки відіграють основну роль у активності РУВ з GXs, регулюючи електронні властивості графена. Виявляється, що графен, легований елементами третього ряду, має більш високу активність РУВ із поза плоскою структурною деформацією порівняно з графеном, легованим елементами другого ряду, в яких графен прагне підтримувати свою площинну структуру. Систематично описуються співвідношення структури та активності в графенових осередках для РУВ на основі глибокого розуміння ефекту допантів. Крім того, графени, розміщені в третьому ряді (GSi, GP та GS) демонструють цікаву закономірність, описану простим правилом N: GX надають значну активність РУВ із стійкою металевою властивістю, коли її розмір комірки становить  $3 \times 3 \times N$  ( $N \in \text{інтегральним}$ ) розміру суперкомірки чистого графена. По-друге, автори описують не лише детальні механізми РВК, РУК, але і покращення активності на  $C_3N_4$  для РУВ / РУК / РВК, за рахунок допантів [43-45], які координують збільшують ненасичений  $sp^3$ -C за рахунок структурної деформації та покращують електропровідність, модулюючи електронну структуру із зайвими електронами від допантів. Теоретичні дослідження дозволяють припустити, що синергетичний ефект між геометричними та електронними факторами відіграє важливу роль у каталітичних процесах РУВ / РУК / РВК. Підкреслимо, що між геометричною / електронною структурою та каталітичними процесами РУВ / РУК / РВК існує тісний взаємозв'язок. Таке розуміння структури дає уявлення про розробку нових високоефективних електрокаталітичних матеріалів.

### 1.2.1. Анодна реакція електролізної ПК

РУВ - це багатоетапний процес, який відбувається на поверхні каталітично активного матеріала, існує два механізми: Волмер-Гейровський і Волмер-Тафель [46]. Кожен з цих механізмів Вольмера-Гейровського, і Вольмера-Тaufеля описують реакції адсорбції атома водню та десорбції молекули водню серед (1) початкового стану  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , (2) проміжного адсорбованого стану  $\text{H}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$  або  $2\text{H}^*$ , та (3) стану кінцевого продукту  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , де  $*$  та  $\text{H}^*$  позначають активну ділянку і адсорбований атом водню на поверхні каталітично активного матеріала відповідно. Оскільки початковий і кінцевий стани еквівалентні за потенціалу відновлення рівноваги,  $U = 0$ , вільна енергія Гіббса проміжного стану,  $|\Delta G_{\text{H}^*}|$ , авторами розглядається як головний дескриптор активності HER для широкого спектру каталітично активних матеріалів. Тому оптимальне значення  $|\Delta G_{\text{H}^*}|$  має бути нульовим для спонтанної реакції без енергетичного бар'єру активації.

Благородний каталітично активний матеріал платина Pt сприяє реакції утворення водню з досить низькою енергією активації,  $|\Delta G_{\text{H}^*}| 0,09$  eV [47]. У цій частині розглянемо механізм Вольмера-Тaufеля для обчислення вільної енергії Гіббса проміжного стану  $\Delta G_{\text{H}^*}^{\text{Volmer}}(\theta_{\text{H1}^*})$ ,  $\Delta G_{\text{H}^*}^{\text{Volmer}}(\theta_{\text{H2}^*})$ ,  $\Delta G_{\text{H}^*}^{\text{Heyrovsky}}(\theta_{\text{H1}^*})$ ,  $\Delta G_{\text{H}^*}^{\text{Tafel}}(\theta_{\text{H2}^*})$  з різним покриттям водню в активних місцях,  $\theta_{\text{H1}^*}$  і  $\theta_{\text{H2}^*}$ , як показано на рис. 1.6. Вільна енергія Гіббса адсорбованого водню обчислюється як:

$$\Delta G_{\text{H}^*} = \Delta E_{\text{H}^*} + \Delta E_{\text{ZEP}} - T\Delta S_{\text{H}} \quad (1.1)$$

де  $\Delta E_{\text{H}^*}$  - енергія адсорбції водню та  $\Delta E_{\text{ZEP}}$  - різниця точки нульової енергії (ZPE) між адсорбованим станом і газовою фазою.  $\Delta S_{\text{H}}$  відноситься до ентропії адсорбції  $\frac{1}{2} \text{H}_2$ , в якій  $\Delta S_{\text{H}} \approx \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0$ , де  $S_{\text{H}_2}^0$  ентропія  $\text{H}_2$  в газовій фазі. ZPE та ентропічні корекції,  $\Delta E_{\text{ZEP}} - T\Delta S_{\text{H}}$ , гетероатома допованого графеном (GXs, де G і X являють собою графен і гетероатомний допант). Енергію адсорбції водню  $\Delta E_{\text{H}^*}$  можна визначити двома способами: як інтегральну та диференціальну

енергію адсорбції Н в залежності від покриття Н (рівняння (2) та (3) відповідно).

$$E_{H^*}^{int}(n) = \frac{1}{2}[E(surf + nH^*) - E(surf)] - \frac{1}{2}E(H_2) \quad (1.2)$$

$$E_{H^*}^{diff}(\theta_{H^*}) = \delta E_{H^*}^{int}(n)/\delta n = [E_{H^*}^{int}(n) - E_{H^*}^{int}(n-1)]/\Delta n \quad (1.3)$$

де  $n$ ,  $H^*$  і  $\theta_{H^*}$  позначають кількість атомів водню, адсорбований водень на поверхні та відповідно покриття воднем.

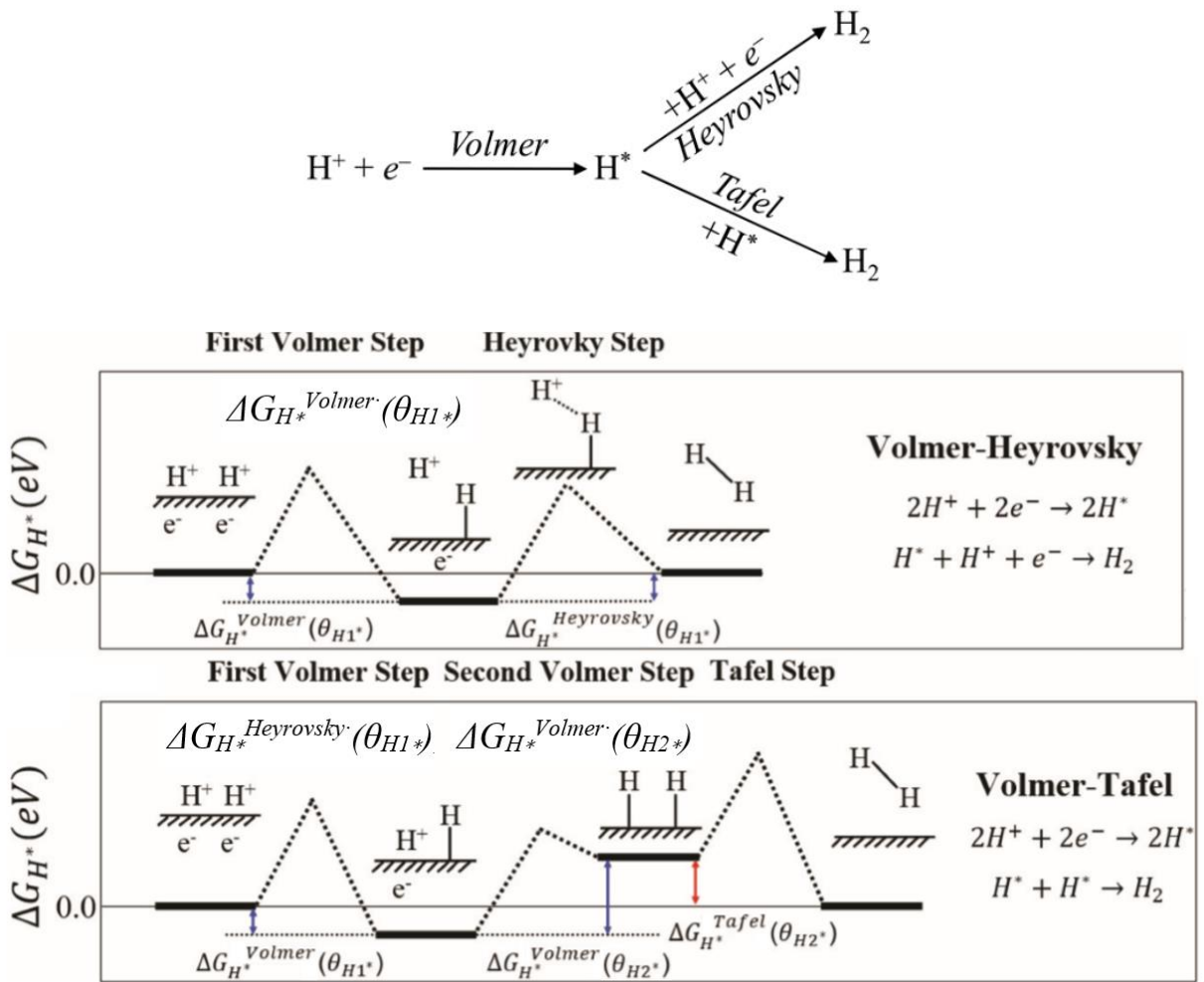


Рисунок 1.6 – Механізм Вольмера-Гейровського та Вольмер-Тaufеля.  $\Delta G_{H^*}^{Volmer}(\theta_{H1^*})$ ,  $\Delta G_{H^*}^{Volmer}(\theta_{H2^*})$ ,  $\Delta G_{H^*}^{Heyrovsky}(\theta_{H1^*})$ ,  $\Delta G_{H^*}^{Tafel}(\theta_{H2^*})$  вільні енергії першого та другого кроку Вольмера, кроку Гейровського та Таufеля, де  $\theta_{H1^*}$  та  $\theta_{H2^*}$  вказують на різне покриття воднем активних ділянок. [48]

На відміну від одиничного водню на етапі Вольмера, два атоми водню опосередковують при кроці Тафеля. Тому ми отримуємо вільну енергію Гіббса проміжного стану під час кроків Вольмера та Тафеля з наступними рівняннями для визначення різних рівнів покриття воднем активних ділянок.

$$\Delta G_{H^*}^{Volmer} = \Delta E_{H^*}^{Volmer} + \Delta E_{ZEP-T\Delta S} \quad (1.4)$$

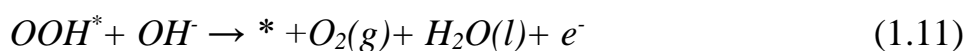
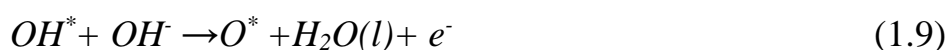
$$\Delta E_{H^*}^{Volmer} = E_{H^*}^{diff}(\theta_{H^*}) = [E_{H^*}^{int}(n) - E_{H^*}^{int}(n-1)]/\Delta n \quad \Delta n=1 \quad (1.5)$$

$$\Delta G_{H^*}^{Tafel} = \Delta E_{H^*}^{Tafel} + \Delta E_{ZEP-T\Delta S} \quad (1.6)$$

$$\Delta E_{H^*}^{Tafel} = E_{H^*}^{diff}(\theta_{H^*}) = [E_{H^*}^{int}(n-2) - E_{H^*}^{int}(n)]/\Delta n \quad \Delta n=2 \quad (1.7)$$

### 1.2.2. Катодні процеси ПК та електролізної ПК

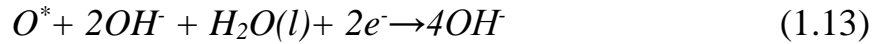
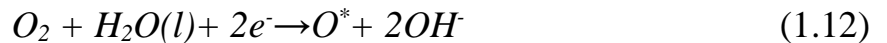
Загальноприйнятний механізм РУК – це чотири електронний асоціативний механізм у лужних середовищах. Чотири елементарні кроки механізму РУК можна описати наступним чином:



де \* являє собою активний ділянку на поверхні, (l) і (g) відносяться до рідкої та газової фаз відповідно, а  $O^*$ ,  $OH^*$  і  $OOH^*$  проміжні адсорбовані продукти реакції.

На відміну від РУК, РВК (катод ПК) може протікати або двоступеневим, або чотириступеневим шляхом залежно від відносної стійкості проміжних продуктів  $O^*$  та  $OOH^*$ , що утворюються після адсорбції  $O_2$  на каталітичному

матеріалі. Двоетапний шлях РВК в лужному середовищі описується за допомогою наступних елементарних кроків:



а чотириступінчастий шлях має такі елементарні кроки:



Дивлячись на елементарні етапи реакції РВК, обидва реакційні шляхи призводять до тих самих кінцевих продуктів як  $4OH^-$  та різні проміжні стани після адсорбції  $O_2$  на каталізаторі,  $O^*$  у рівнянні (1.12) та  $OOH^*$  у рівнянні (1.14). Також, варто згадати, що крок перетворення в рівнянні (1.12) або у рівнянні (1.14) може бути важливим показником для визначення шляху протікання реакції відновлення кисню.

На відміну від механізму Вольмера-Гейровського типу, механізм Вольмера-Тафеля – це електрохімічна реакція, що включає електрони лише на етапі Вольмера, Тому, коли адсорбція водню нестабільна, реакція може бути застосована шляхом прикладання зовнішнього потенціалу ( $U = 0.25$  В), але коли адсорбція водню є стабільною, редукція  $H^+$  виявляється спонтанною, а десорбція  $H_2$  на кроці Тафеля являється визначальною. Однак десорбція  $H_2$  – є термодинамічною реакцією, в якій не беруть участь електрони, а не електрохімічною. У випадку шляхів реакцій пов'язаних з киснем (РУК, РВК) теоретична перенапруга ( $\eta^{OER/ORR}$ ) являє собою відносну стабільність проміжних сполук між  $(4OH^- + *)_{\text{лужний}}$ ,  $(2H_2O(l) + *)_{\text{кислий}}$  та  $(O_2(g) + *)$ , і навпаки [47],

Оскільки потенціал відновлення рівноваги становить  $U = 1.230$  В (кисле середовище) та  $0.402$  В (лужне середовище), хімічна різниця потенціалів між  $(4OH)^{\text{лужний}}$ ,  $(2H_2O(l))^{\text{кислий}}$  та  $O_2(g)$  повинна становити  $1,660$  і  $4,920$  В, відповідно. Однак реальна каталітична поведінка відхиляється від ідеального випадку за рахунок кореляції з енергіями зв'язування проміжних сполук. Тому більшість каталітичних матеріалів мають перенапруги ( $\eta^{HER}$  і  $\eta^{OER/ORR}$ ), щоб досягти загальної реакції. Отже,  $\eta^{HER}$  і  $\eta^{OER/ORR}$  важливі показники каталітичної активності матеріала, а нижчі  $\eta^{HER}$  та  $\eta^{OER/ORR}$  вказують на термодинамічно перевершений каталітичний матеріал.

### 1.2.3. Структура універсальної реверсної ПК з полімерним електролітом

Для забезпечення всіх 4х процесів універсальної реверсної ПК з полімерним електролітом, структура електродів повинна відповідати вимогам і ПК і електролізної ПК. Розрізняють 2 типи УРПК, коли процеси ПК та електролізної ПК забезпечують проходження протонів крізь мембрану в одному напрямку, рисунок 1.7 а), або в протилежному (рисунок 1.7 б). Анодні та катодні процеси (реакція утворення кисню та водню) електролізного режиму УРПК будуть сталими для обох типів А та Б, різниця полягає у використанні електродів для процесів ПК, для типу А кисневий електрод (анод електролізної ПК) є паливним електродом ПК (анод) і забезпечує процес окислення палива, а для типу Б – він є кисневим електродом (катодом). З технологічного розташування одного типу палива (водню) на одній стороні, УРПК тип Б, коли не відбувається змішування водню та кисню при перемиканні режимів ПК та електролізної ПК, саме цей тип вважається оптимальним. Але виходячи із завдань визначення мінімально необхідного вмісту благородних металів та структурної оптимізації електродів УРПК необхідно дослідити процеси ПК та електролізної ПК, а отже і відповідні анодні та катодні реакції на електродах окремо. Реалізація складної

технологічної проблеми оптимізації електродів УРПК в дисертаційній роботі поділена на 2 частини: дослідження та оптимізацію структури та складу електродів ПК та дослідження та оптимізацію структури та складу електродів електролізної ПК. Процес електрохімічного перетворення в УРПК відбувається в мембранному електродному комплексі МК (рис. 1.7), який складається з електроліту та двох каталітичних шарів (КШ), основою останніх є каталітично-активний матеріал (Pt, Ir).

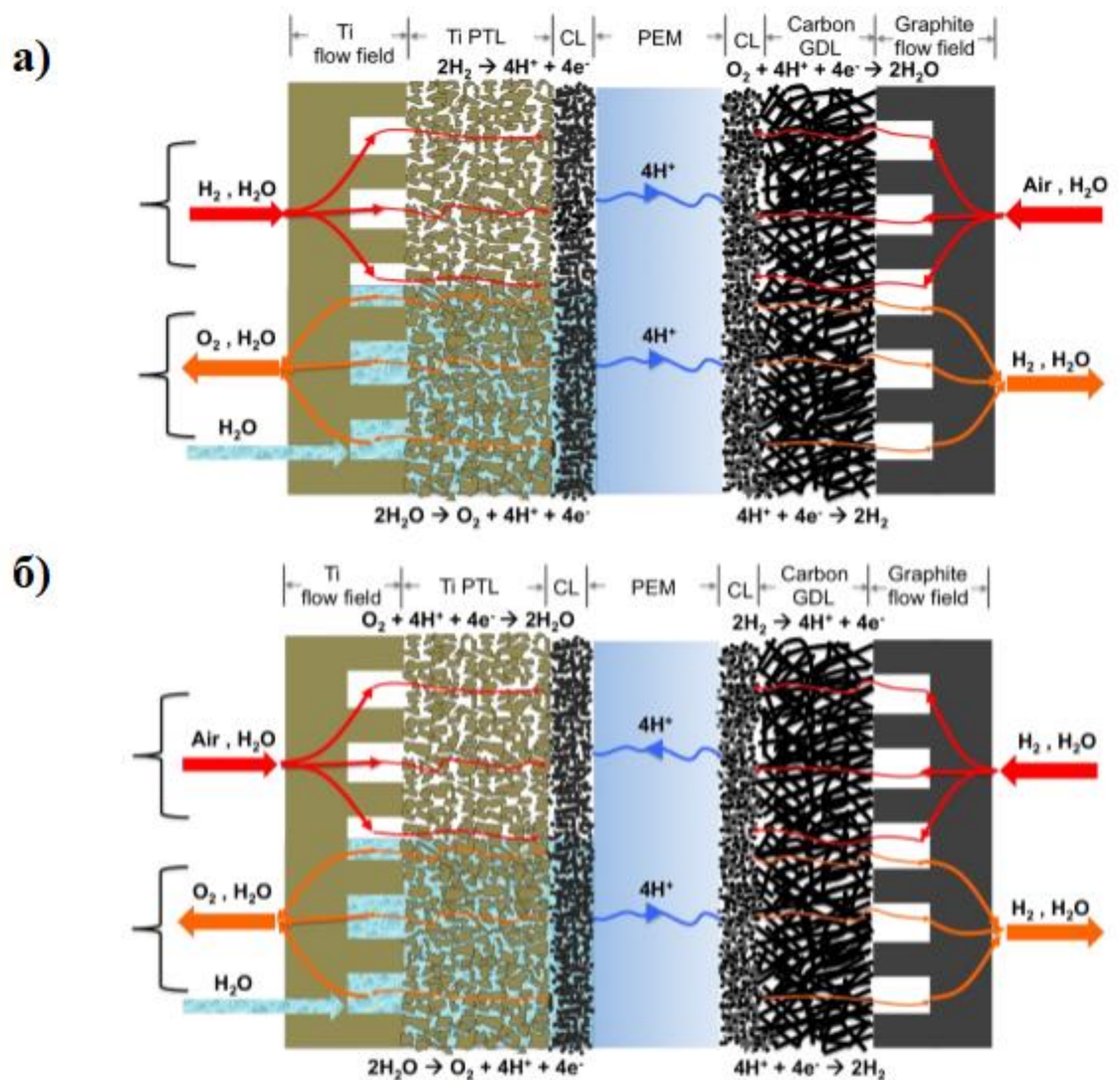


Рисунок 1.7 - Типи УРПК які відрізняються розташуванням паливних та кисневих електродів [1]

#### 1.2.4. Полімерна мембрана та протонна провідність

Перше застосування протон-обмінної мембрани (полімерної) було у 60-х роках минулого століття, коли ПК була використана як допоміжне джерело хімічної енергії в космічних польотах Gemini space flights. Звичайно сама конструкція з тих часів зазнала великої зміни, але для широкого впровадження цих чистих джерел енергії, що можуть значно зменшити викиди парникових газів та забруднення повітря, як вже неодноразово згадувалось, потрібно отримати стабільну врівноважену систему з низьким вмістом благородних металів. Для пояснення основних принципів провідності звернемося до останньої чверті XIX ст., коли Дж. Ван Гофф та його група проводили вимірювання колігативних властивостей на цукрових розчинах, та водних електролітах. Зазначимо, його великий внесок у фізичну хімію осмотичного тиску. С. Арреніус значною мірою спирався на роботу Ван Гоффа, пропонуючи теорію електролітичної дисоціації в 1883 році. Теорія висловила твердження про те, що електроліти в основному, а не лише частково, дисоційовані на іони. В той час визнаними вченими з електрохімії були С. Арреніус, Ф. Кольрауш, У. Оствальд і Ван Гофф. Колрауш та його школа провели численну кількість експериментів щодо провідності розчинів електролітів, встановивши, що вони підкоряються закону Ома. Таким чином були визначені терміни питома провідність (specific conductivity) та рівноважна провідність (equivalent conductivity), а також сформульовані основні правила, що регулюють зміну провідності та концентрації. Оствальд багато зробив для з'ясування поведінки того, що ми сьогодні називаємо слабкими електролітами, або тих, які поведуть так, як Клавсій запропонував набагато раніше.

Таким чином, основа електрохімії була створена на межі століття. Початок 1900-х років пройшов в більш точних дослідженнях розчинів електролітів. Наступні досягнення зазначені в 1920-х роках у взаємодії сил між йонами, що визначило кількісні аспекти їх руху через розчинник та їх



термодинамічні властивості. Основна теорія П. Дебая та Е. Хаккеля привела в 1923 р. до стійкої картини розведених розчинів електролітів. Кожен йон має тенденцію до надлишкової концентрації протилежно заряджених йонів навколо себе, які утворюють статистичну або дифузну атмосферу. Ця атмосфера сприяє термодинамічному хімічному потенціалу йона, а отже, і його коефіцієнту активності. Приблизно в той же час Дж. Бронстед та Н. Б'єрум (у Копенгагені) зробили тривалий внесок як у розуміння кислотної та основної міцності, так і у встановлення того, що йони можуть утворювати пари йонів у більш концентрованих розчинах. В кінці того ж десятиліття Л. Онсагер поширив теорію Дебі-Гуккеля для поведінки динамічних ефектів, таких як провідність і дифузія. Пізніше, з І. Пригожиним, він був лідером у розробці загальної термодинамічної поведінки незворотних процесів. Ще пізніше Р. Толман та Дж. Кірквуд виступили першими в розробці статистичної механічної теорії рішень – завдання, яке ще має бути закінчене. Отже провідність можна назвати важливою властивістю електролітів та предметом вивчення електрохімії в цілому.

Згадаємо, що закон Ома можна розглядати і як ідеальний закон, і як закон обмеження для малих значень напруги та струму. Він добре підпорядковується всім речовинам, за умови, що розсіяна енергія не призводить до помітного нагрівання. У випадку розчинів електролітів закон Ома починає виходити з ладу при високих напругах, оскільки йонні швидкості стають настільки великими, що спотворення дифузної атмосфери йонів навколо кожного йона перестає бути пропорційним його швидкості. У випадку металів струм здійснюється електронами, і в цьому останньому відношенні проблем немає. Те ж саме стосується напівпровідників, які відрізняються від металів головним чином тим, що концентрація електронів провідності невелика і зростає експоненціально з температурою, так що опір стає залежним від температури.

Фактична кількість провідності, виміряна для розчину електроліту, – це його електричний опір  $R$ . Зазвичай експеримент проводиться за допомогою моста Уїтстоуна (рис. 1.8).

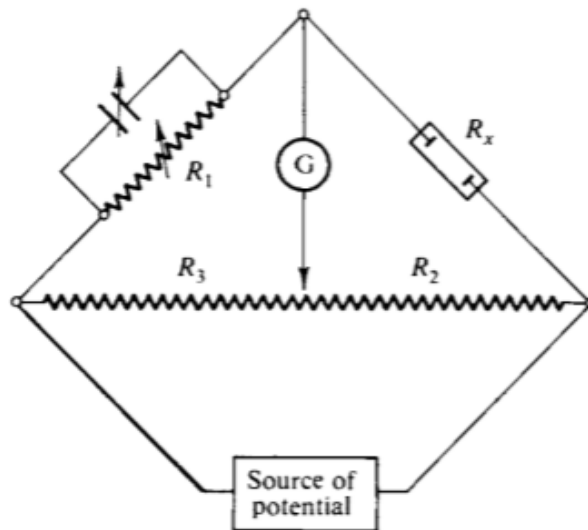


Рисунок 1. 8 - Схематична діаграма моста Уїтстоуна

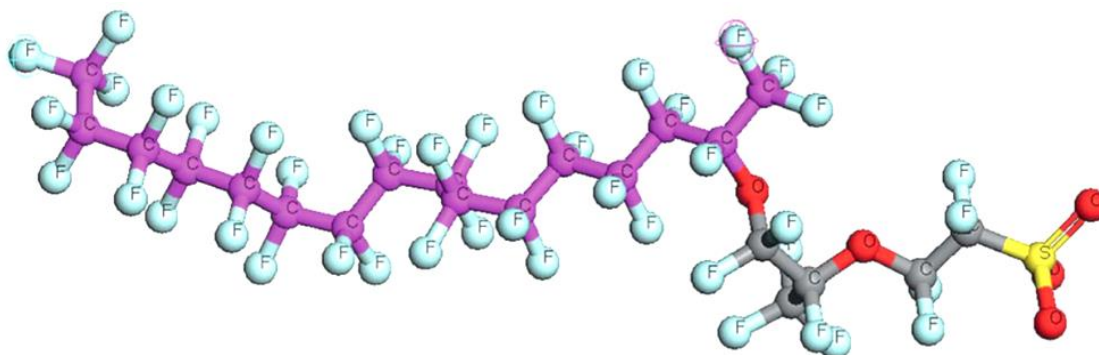
У своєму найпростішому вигляді гальванометр  $G$  не показує струм, коли  $R_x/R_1=R_2R_3$ . На практиці, перш за все, дуже важливо, щоб електроди використовуваної комірки мали однакові потенціали; інакше зміна напруги в комірці буде присутня на додаток до падіння напруги, відповідно до закону Ома. Ця вимога зазвичай задовольняється використанням однакових обернених електродів, таких як платина та використанням джерела змінного потенціалу. Останнє дозволяє уникнути будь-якого помітного чистого електролізу на електродах і, отже, накопичення продуктів електролізу. Використання моста змінного струму створює ще одну перепону, а саме – ємність комірки. Тому повинен бути засіб для врівноваження різниці потужностей на двох ногах мосту, інакше гальванометр змінного струму (часто осцилограф) не реєструє точку нульового струму.

В десятиліття, що передували до і після 1900 року, були дуже детально вивчені провідності водних сольових розчинів. Більшість розчинних мінеральних солей, таких як NaCl або KNO<sub>3</sub>, демонструють модель поведінки, яка змусила Арреніуса запропонувати свою теорію електролітичної дисоціації, а саме, що солі значною мірою дисоціювали у водному розчині і повністю дисоціювали при екстремальному розведенні. Сьогодні такі речовини називають сильними електролітами. Інші солі, а особливо деякі кислоти та основи, поведуться зовсім інакше, ніж сильні електроліти. Коли має місце лише незначна ступінь дисоціації, такі речовини відомі як слабкі електроліти. Для сильного розчину електроліту в першому наближенні характерно, що його питома провідність пропорційна його концентрації. Це пояснюється наслідками йонних притягувань та відштовхувань, тобто широкого діапазону дій кулонівських сил між йонами. Ефект в деякому сенсі виявляється випадковим і виникає швидше за все від дії заряду на йони чи від хімічних властивостей. Тому найважливішою характеристикою електроліту є його еквівалентна провідність при нескінченному розведенні, оскільки в цих межах зникає ефект внутрішнього притягування йонів. У випадку слабого електроліту домінуючим є його часткова дисоціація, а ефектом йонного притягування можна знехтувати.

Під провідністю розчину електроліту розуміється, що відбувається рух йонів через розчин внаслідок прикладеного потенціалу. Позитивні йони рухаються до електрода, який негативно заряджений у розчині, або до катода, а негативні йони рухаються до електрода, який позитивно заряджений у розчині, або до анода. Струм, обумовлений кожним йоном, задається добутком швидкості йону та його заряду. Існує два основних методи отримання йонних еквівалентних провідностей. Перший - шляхом прямого вимірювання йонної рухливості, як у рухомому граничному експерименті, а другий - через визначення катіонного або аніонного числа для електроліту відомої еквівалентної провідності за допомогою методу Гітторфа. Як і у випадку

еквівалентної провідності електроліту, звичайна таблична кількість – це еквівалентна провідність йона при нескінченному розведенні. Ця величина характерна для ізольованих йонів, що не мають ефектів йонного притягування.

а)



б)

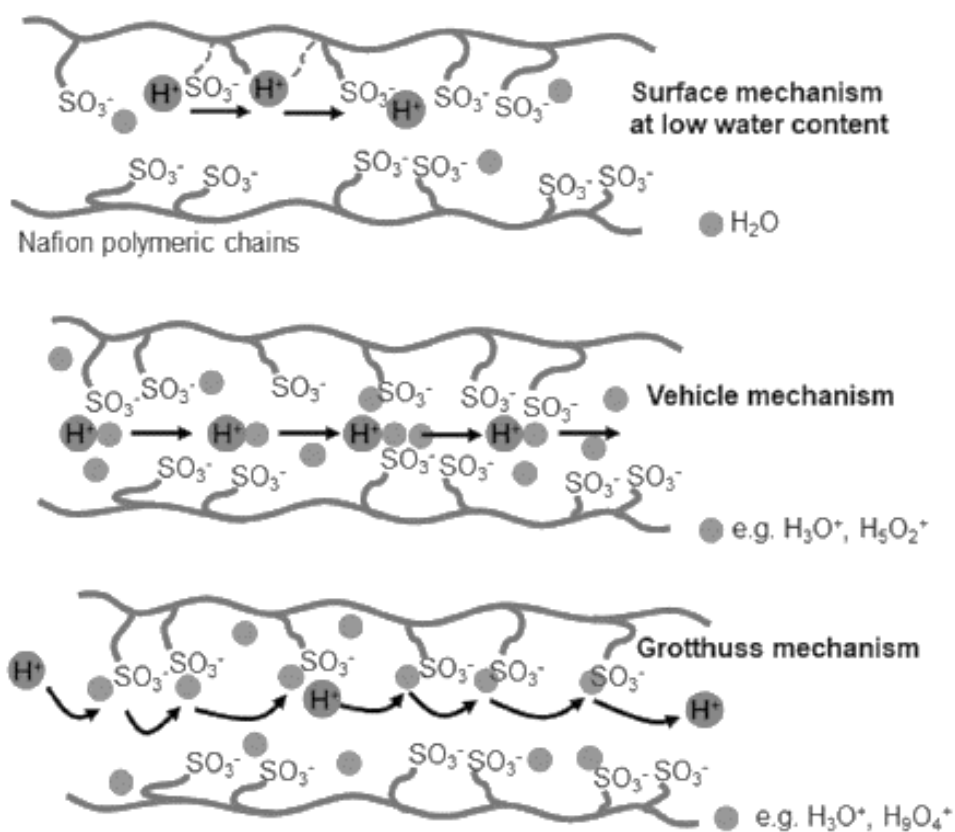


Рисунок 1.9 - а) Хімічна структура мономера Nafion, б) схематично представлено можливі механізми дифузії протонів у Nafion [49]

У випадку водневих технологій, серед широкого застосування протон-обмінних мембран для ПК та електролізних комірок з протонною провідністю, виділяють мембрани Nafion виробництва компанії DuPont, які на сьогоднішній день мають широке поширення і використовуються виробниками тестових систем на паливних комірках. Ці матеріали утворюються кополімеризацією комономеру перфторованого вінілового ефіру з тетрафторетиленом (TFE), в результаті чого отримується матеріал з необхідними функціональними властивостями, хімічна структура якого наведена на рисунку 1.9 а.

Як бачимо, структура з сульфатним фторетилиновим хребтом, забезпечує можливість активізації протонної провідності і затримки води за рахунок гідрофільних і гідрофобних фрагментів. Кінець бічного ланцюга йона полімеру  $\text{SO}_3^-$  є високо гідрофільним і, таким чином дозволяє забезпечити високу протонну провідність ( $0,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), при цьому політетрафторетилен (ПТФЕ) – обмежуючий компонент, забезпечує подальшу стійкість проти хімічної корозії. Гідрофільна область навколо сульфанової кислоти може призвести до поглинання великої кількості води (20 молекул) для кожного  $\text{SO}_3^-$ . Далі відбувається дифузія між відокремленими областями через водні шляхи (рис. 1.9 б).

В УРПК, паливній та електролізній ПК з полімерним електролітом така мембрана виконує дві функції, провідник протонів з аноду на катод, та функцію ізолюючого матеріалу для електронів та палива між анодом та катодом. Зазвичай компонент мембрани входить до складу каталітичного шару електродів УРПК для забезпечення протонної провідності до мембрани крізь товщину каталітичного шару.

Властивість йонної провідності матеріалів в більшості випадків регулюється наноструктурними або морфологічними особливостями, такими як форма і розміри йонних доменів та взаємозв'язок доменів. Недавні дослідження показали, що наноструктура та морфологія тонких шарів Nafion відрізняються від товстих шарів Nafion [50-51]. Відмічається, що провідність

тонких шарів Nafion стає залежною від ступені зволоження, чого не спостерігається для мембран. Вважається, що найкраща провідність досягається при максимальному зволоженні [52]. Однією з головних причин є високе співвідношення міжфазної площі та об'єму тонких шарів таким чином, що субстрат викликає міжфазний та конфігураційний ефект, коли переважають морфологія та властивості тонких плівок.

Механізм руху (транспорту) протонів у мембрані Nafion описується як поєднання поверхневої дифузії, Ghrottus (стрибкоподібної) та дифузії мас (рис. 1.9 б) [53-54]. Кожен механізм має характерну енергію активації, і домінуючий транспортний механізм, який змінюється залежно від вмісту полімерного компонента Nafion у воді, що в свою чергу залежить як від місцевих умов навколишнього середовища (температури та відносної вологості), так і від полімерної наноструктури.

Механізм поверхневої дифузії відбувається на відстані приблизно 1 нм від стінки пор або при низькому вмісті води (<5 молекул води на сульфатну групу). У цьому випадку протони стрибають між сусідніми сульфатними ділянками. При більш високих рівнях гідратації (> 5 молекул води на  $\text{SO}_3^-$ ) відбувається і Grotthus механізм і дифузія мас. У механізмі Grotthus протони стрибають з одного гідролізованого йонного місця ( $\text{SO}_3\text{H}_3\text{O}^+$ ) на інший поперек мембрани, і цей механізм є домінуючим при рівні гідратації, що відповідають 5-10 молекулам води на групу  $\text{SO}_3^-$ .

Перескакування протонів також може траплятися на всій області Катіона зунделя ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) при низькому вмісті води або через Ейген катіон ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) при більш високих рівнях гідратації. На противагу цьому гідратований протон ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) дифундує через водну мембрану електроосмотично. А тому, коливання або в наноструктурі /орієнтації, або в самому транспортному механізмі може змінити енергію активації.

### 1.2.5. Каталітично-активна платина для УРПК з полімерним електролітом

Загальними характеристиками для оцінки ефективності каталітично активного матеріалу в структурі ПК, чи електролізної ПК зазначають наступні:

Активність - здатність адсорбувати реагент, аби полегшити реакцію, при якому не відбувається блокування реагентом або продуктами реакції самого каталітичного матеріалу. Для гетерогенного каталізу на металевій поверхні каталітичний матеріал повинен адсорбувати компоненти з достатньою міцністю, щоб хімічні зв'язки розірвалися, але досить слабо, аби вивільнити продукт, коли реакція відбулася. Якщо взаємодія зв'язування занадто слабка, субстрат не зможе добре адсорбуватися на каталітичному матеріалі і реакція буде повільною або не відбудеться взагалі; якщо взаємодія зв'язування занадто сильна, каталітична поверхня швидко заблокується пов'язаним субстратом, або проміжним продуктом і реакція припиниться.

Селективність - утворення необхідного компонента (продукту реакції) і мінімізація, або усунення утворення небажаних проміжних і побічних продуктів реакції. За допомогою каталітично активного матеріалу можливо контролювати перебіг реакції для отримання необхідного компоненту (наприклад, в ідеальному випадку без утворення шкідливих домішок, або небажаних компонентів). Наприклад для механізму реакції РОВ, який загалом утворює  $H^+$  та  $e^-$ , селективність не є таким важливим фактором, але для РВК, РУВ, РУК такий контроль реакції є необхідним.

Стабільність - витримувати робоче середовище в паливній комірці, включаючи сильні окиснювачі, реакційноздатні радикали, кисле середовище, високі та швидко зростаючі температури, і все це - під напругою. Для того, щоб будь-який метал був придатним як електрокаталітичний матеріал ПК, він повинен мати не тільки відповідну каталітичну активність та селективність, але також бути здатним протистояти суворим хімічним середовищам. Наявність сильних окиснювачів, реакційноздатних радикалів, низького рН,

високих температур, різного тиску та швидких потенційних флуктуацій, особливо на катоді ПК та аноді електролізера (реакції РВК, РУК), виключає використання більшості перехідних металів у чистому вигляді. Основне завдання полягає в тому, що дуже мало благородних металів, яким властиво уникнути розчинення при низьких значеннях рН та високих потенціалах електродів, що виникають на катоді паливних комірок та на аноді електролізерів з полімерним електролітом. Каталітично активні матеріали, що є стабільними, як правило, вкриті оксидною плівкою, яка запобігає розчиненню, але і погіршує чи блокує перебіг реакцій РВК, РУВ. За короткочасною стабільністю каталітично активного матеріалу розрізняють кінетичну активність, але його довгострокова стабільність є ключовою для роботи системи в цілому.

Стійкість до отруєння - бути стійким до отруєння домішками, які можуть бути утворені в самій ПК та в паливі. Відмінний каталітичний матеріал повинен бути стійким до отруєння домішками або небажаними продуктами реакції які можуть міститись в самій паливній комірці та у водневих, або в повітряних потоках. Всі каталітичні матеріали чутливі до отруєнь, а для платини - основного компонента, що забезпечує комерціалізацію водневих технологій, особливо шкідливими являється сірка та її сполуки, а також оксид вуглецю (СО). Для захисту каталітичного матеріалу зазвичай застосовують підготовку палива, яка дає можливість контролю або очищення шкідливих домішок, або в іншому випадку зосереджуються на розробці нових каталітично активних матеріалів, чи на додаванні інших компонентів, коли утворюється новий стійкий до отруєння (з достатньо меншою вразливістю до отруєння) тип каталітичного матеріалу. Водневі пристрої, такі як ПК, електролізні ПК, чи система яка поєднує в собі оба пристрої - УРПК, електроліт яких складає полімерну основу залежать від платини, але цей благородний метал досить слабо присутній на нашій планеті [55], тому його



вартість висока, а перспективи використання водневих технологій для масового виробництва та широкого впровадження обмежені.

Виходячи з каталітичної активності, якщо взаємодія зв'язування занадто слабка, субстрат не зможе добре адсорбуватися на такому матеріалі і реакція буде протікати повільною або не відбудеться взагалі; якщо взаємодія зв'язування занадто сильна, каталітична поверхня швидко заблокується пов'язаним субстратом, проміжним продуктом і реакція знову припиниться. Принцип Сабатьє [56] описує ідеальну взаємодію субстрату і каталітичного матеріалу як баланс між цими двома границями. Цей принцип найкраще проілюстрований volcano діаграмами Баландіна [57, 58], які показують залежність каталітичної активності від енергії адсорбції для обраної реакції. Занадто слабка або занадто сильна взаємодія між каталітичним матеріалом та субстратом призводить до низької каталітичної активності. Тому діаграми показують чіткий пік активності, при якому відбувається оптимальне зв'язування.

Оскільки саме каталітичний матеріал забезпечує протікання окисно-відновних реакцій у електрохімічних пристроях, тому питання його властивостей в таких процесах на часі актуальні. Із сучасних можливих рішень для зменшення вмісту вартісного компонента платини в електродах ПК та електролізних ПК виділяють наступні:

- оптимізація структури електродів для збільшення кількості активних ділянок на грам вмісту платиного матеріалу,
- легування Pt іншими елементами, наприклад Fe, Co, Ni, Cu та Cr; та / або керування атомним розташуванням нанокаталітичних матеріалів (наприклад, серцевина-оболонка, оптимізація морфології /грані інтерметалічної структури).

Рисунок 1.10 підсумовує сучасний стан розробки в області пошуку альтернативи платини або її часткової заміни. Але на даний час, з усіх перехідних металів Pt є найбільш близькою до ідеального каталітичного

матеріалу для окисно-відновних реакцій ПК, електролізних ПК (РОВ, РУВ, РВК). Суцільну платину, зазвичай обирають в якості еталону для не-Pt систем, особливо з посиленням на активність, але теоретично та експериментально доведено, що активність платини може бути суттєво вдосконалена, якщо її електронні властивості будуть визначатись легуванням з іншими металами.

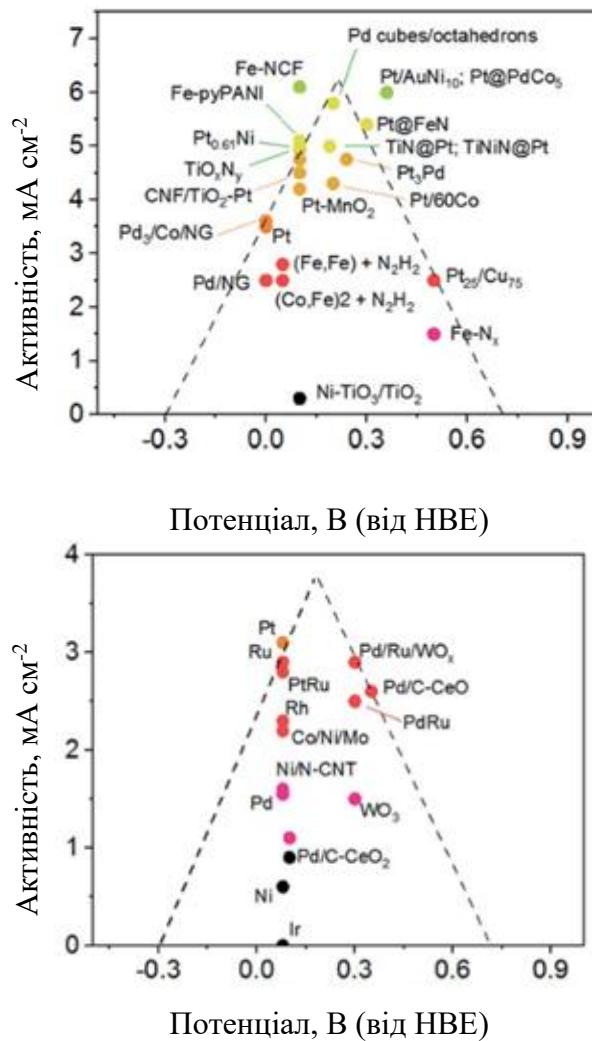


Рисунок 1.10 - Діаграми Volcano, що ілюструє потенціал сучасних катализаторів для реакції окислення водню (РОВ) та відновлення кисню (РВК) [55]

Саме ефективність таких модифікованих систем Pt стає орієнтиром для повсякденного впровадження даної технології перетворення водню на електрику.

Для ПК з полімерним електролітом платина вважається модельним каталітичним матеріалом. Як вже було зазначено, що рідкість цього елемента [55] є критичним параметром широкого застосування таких технологій у масовому виробництві. За інформацією, опублікованою Європейською комісією, цей благородний метал вказано в якості матеріалу; ресурси якого обмежені, і очікується, що він буде вичерпаний до кінця 21-го століття незалежно від впровадження транспортних засобів на паливних комірках [59, 60]. На даний час вміст платини в комерційно доступних системах ПК та УРПК з полімерним електролітом складає від 0,4-4мг см<sup>-2</sup>. Високий вміст цього каталітично активного матеріалу в електродах паливної комірки спричинений складним перебігом реакції відновлення на кисневому електроді, стабільність якої забезпечується саме великим вмістом платини. Довготривалі дослідження та пошук без платинових каталітичних матеріалів продовжуються, але поки що, вони не мають потрібної ефективності, що забезпечує стабільність в реальних умовах ПК та електролізних ПК [61].

Каталітично активні матеріали для електродів ПК повинні відповідати ряду вимог: забезпечувати велику активну поверхню, мати достатню електронну провідність, бути стійким до процесів хімічної корозії в умовах експлуатації обраних типів ПК (визначена робоча температура, рівень рН, стійкість до окремих домішок, забезпечувати каталітичний процес за різного типу палив, стану палива як то рідке чи газоподібне...), бути стійким до дії іншого роду окиснювачів та відновлювачів, що можуть утворюватися в процесі протікання окисно-відновних реакцій при електрохімічному перетворенні в ПК, виявляти низьку чутливість до дії каталітичних отрут, [62]. Як вже було згадано раніше платина є модельним та ідеальним застосуванням в ПК у якості каталітично активного матеріала, але її вартість та рідкість

висвітлює одну з ключових проблем технології паливних комірок. А загальноприйнятний КШ ПК з полімерною мембраною (глава 2), в якому міститься гідрофільний компонент електроліту, дозволяє отримати в кращому випадку половину активних частинок цього рідкого матеріала від загальної кількості [62-64]. І для створення навіть такого КШ потрібно застосовувати вартісні методи нанесення, наприклад ультразвукове розпилення, що дозволяє контролювати рівень дисперсності каталітичного матеріалу в каталітичних чорнилах (прилади компанії SONOTEK, США).

Оскільки процеси, що протікають на електродах УРПК, є неоднорідними, їх кінетика та механізми протікання відрізняються, необхідно, в першу чергу забезпечити якомога більшу площу активної поверхні каталітичного матеріалу з визначеним рівнем каталітичної активності. На сьогодні найпоширенішим каталітичним матеріалом доступних на ринку ПК (УРПК) з полімерним електролітом є нанорозмірна платина на вуглецевій основі (Pt / C). У якості вуглецевих матеріалів зазвичай використовують вуглецеві матеріали з високопористою поверхнею та хорошою електронною провідністю (наприклад, порошки вуглецю [63, 65], нановолокна [66-68] або сажа [69]).

Дисперсний розподіл наночастинок платини становить найважливішу характеристику таких систем і одним із ключових факторів, що визначають каталітичну активність матеріалу. Зі збільшенням ступеня дисперсності активного металевого каталітичного компонента зростає і частка атомів, що доступні для електрохімічної реакції. Крім більшої питомої площі такого матеріалу, більша кількість низьких координаційних ділянок поверхні з підвищеною реакційною здатністю приносить додаткову перевагу його каталітичній активності. Але у наявних на даний момент ПК з полімерним електролітом вартість електродів становить приблизно 30-40% від загальної вартості ПК [67], що обмежує широке впровадження та комерціалізацію.

Лунають заяви дослідників про покращене використання Pt з відповідним рівнем питомої потужності 30-50 кВт  $\text{г}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Однак надійна довготривала перевірка ефективності ПК з полімерним електролітом в значній мірі залишається в області електродів ПК з високим вмістом благородних металів, а отже, з низьким рівнем каталітично активної платини [66, 70-74]. Незважаючи на недавні розробки електродів без благородних металів, каталітичні матеріали на основі Pt все ще є найбільш ефективними для ПК з полімерним електролітом з точки зору ефективності електрохімічного перетворення, забезпечення високих питомих потужностей та стабільної роботи [75, 76]. Досі не визначено мінімальну кількість активної платини для протікання окисно-відновних реакцій з високими густинами потужності. Отже, крім різних підходів з пошуку нових матеріалів для заміни платини, має місце подальше вдосконалення електродів ПК з платиною шляхом оптимізації дисперсії, морфології каталітичного матеріалу для оптимізації структури та хімічного складу електродів ПК. Каталітичні системи з майже незначною кількістю високодисперсних частинок благородного металу, які досягають високих питомих потужностей в реальних умовах ПК також називають без платиновими електродами (коли вміст благородних металів незначний) [77, 78]. В деяких дослідженнях виділяють оптимальний «розмір частинок» зі зменшенням якого, нижче певного значення (як правило, 2-3 нм), каталітична активність на одиницю поверхні значно падає [65, 79]. Як результат, загальна швидкість протікання реакції і, таким чином, величина густини струму ПК знижується [65, 80].

Менші частинки металу також можуть стабілізуватись при спіканні в більш складному напрямку (викликаному температурою та / або хімічним середовищем), що залежить від характеру підкладки, легуванням з іншими металами тощо [68, 81-84]. У ПК, на водневому електроді, кінетика реакції окислення водню [84] набагато швидша порівняно з багатостадійною реакцією відновлення кисню [65, 80, 85], і зниження каталітично-активного матеріалу в

першу чергу можна віднести до анодного електроду ПК (РОВ), експериментальні пошуки з оптимізації вмісту традиційного КШ заявляють про кількісний вміст платини на рівні 0,02-0,05 мг см<sup>-2</sup> [84-89]. Були також деякі спроби в діапазоні мкг см<sup>-2</sup>, використовуючи електророзпилення [90], розпилення плазми [85, 91-96] або осадження імпульсного шару [97, 98], але з відносно невеликими результатами питомої потужності та в першу чергу недостатньої стабільності [89]. І головне, хоча більшість сучасних електрокаталізаторів ПК просочені йономером, який діє в якості зв'язуючого компонента та полегшує транспорт протонів, для правильно сконструйованих ультратонких електродів наявність йономеру в каталітичному шарі не здається необхідним (глава 2). Поки було запропоновано два основні транспортні механізми для пояснення транспорту йонів у вільних від йономерів областях ПК анода: 1) перетікання (spillover mechanism) адсорбованого атому водню Н-адс вздовж поверхні електрода та 2) провідність протонів з області опосередкованою водою [51,84].

У випадку, коли задіяні описані вище механізми, саме контрольоване коригування ступеня зволоження (поступаюче разом з паливом/окиснювачем вода) може стати ключовим питанням стабільності функціонування ПК з полімерним електролітом, особливо через підвищену чутливість тонкоплівкових структур до затоплення [64, 99]. Існують численні роботи з оптимізації КШ, що стосуються кількісного вмісту каталітичного матеріалу, вмісту йономерів, дифузійності компонентів, йонної та електричної провідності [100, 101]. І як вже вказувалось більшість сучасних методів виготовлення КШ засновані на вологому нанесенні колоїдної дисперсії, тобто каталітичної фарби, або на мембрану [86, 102], або на дифузійне середовище [87, 103, 104]. Також автори намагаються реалізувати утворення ідеального КШ пошуком оптимального дисперсійного середовища, як то метанол, етанол, ізопропанол, етилацетат тощо [103, 105]. Осадження чорнила КШ зазвичай

реалізується за допомогою трафаретного друку [74, 87, 102] або іншої методики нанесення (spraycoating) [90, 102, 107, 107].

### **Висновки до розділу та постановка задачі**

В умовах зростаючого енергоспоживання перехід на водневу енергетику, а саме розвиток та впровадження енергетичних систем, які споживають та виробляють водневе паливо, такі як паливна та електролізна комірка становлять першочергове завдання. На основі проведеного аналізу існуючих та комерційно доступних технологій паливних комірок з полімерним електролітом, основним недоліком впровадження таких систем є високий вміст благородних металів, а саме платини, що є обмеженим матеріалом на нашій планеті.

При зменшенні кількісного вмісту благородних металів знижується загальна питома потужність та стабільність процесів електрохімічного перетворення водневого палива з окиснювачем на воду, а спроби заміни безплатинових матеріалів не витримують стабільної роботи в реальних умовах паливної комірки.

Вирішення комплексного завдання зниження кількісного вмісту благородних металів в електродах паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом визначає наступні завдання:

- Створити методику аналізу швидкості процесів на анодному та катодному електродах ПК та в реверсному режимі від кількісного вмісту благородних металів.
- Визначити структуру та фізико-хімічні властивості електродів ПК та електролізної ПК: хімічний склад, електричну та йонну провідність для забезпечення високої реакційної здатності електрохімічного перетворення водню на воду та в реверсному режимі за умов зниженої

кількості благородних металів. Встановити залежності впливу температури, тиску, на електроди ПК за даних умов.

- Визначити технологічні параметри формування структури каталітичного шару електродів ПК та електролізної ПК методом магнетронного напилення.
- Визначити головні чинники обмеження роботи ПК при мінімальному кількісному вмісті каталітично активного благородного металу в електродах ПК та електролізної ПК.
- Розробити метод аналізу вуглеводнів для метанольної паливної комірки та встановити вплив фазового стану палива ПК на вихідні електричні характеристики. Отримати залежності взаємозв'язку концентрації палива на вихідну питому потужність.
- Розробити каталітично-активний шар електродів ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів, високою реакційною здатністю та стабільними вихідними електричними характеристиками ( не менше 100 годин). Дослідити поверхневі явища окиснення водню, метанолу на поверхні Pt, Pt-CeO<sub>x</sub>, Pt-C, Pt-CN<sub>x</sub> та адсорбції CO в умовах мінімальної кількості благородних металів при протіканні окисно-відновних реакцій в реверсній паливній комірці.
- Розробити мембранний електродний комплекс ПК з полімерним електролітом із вмістом благородних металів менше 0,125 мг см<sup>-2</sup>, що забезпечує електричні характеристики та стабільність процесів ПК на рівні комерційно доступних електродів з кількісним вмістом платини 0,8 - 4 мг см<sup>-2</sup>
- Розробити методику створення біфункціональних каталітичних матеріалів для реверсної паливної комірки без втрати ККД для кожного з процесів (ПК та електролізна ПК).



- Для вирішення науково-технічної проблеми зниженого вмісту благородних матеріалів реалізувати структурну оптимізацію електродів ПК та реверсної паливної комірки з мінімально-необхідним вмістом каталітично-активного матеріала з вихідними електричними характеристиками на рівні комерційних систем.

## РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МАТЕРІАЛИ

### *Каталітичний шар*

Для визначення мінімально-активної кількості платини використано метод магнетронного напилення. Зупинимось на особливостях методу магнетронного напилення, процес якого візуалізовано компанією Visual Science (рис. 2.1). Йонізовані частинки інертного газу (чи суміші газів) під дією магнітного поля багатократно бомбардують матеріал мішені. Після таких зіткнень, при яких відбувається передача моменту імпульсу від частинки до мішені катода, імпульс доходить до атомів поверхні матеріалу, який «вибивається» та осаджується на анодний субстрат у вигляді плівки, а також частково розсіюється на молекулах залишкових газів або осідає на стінках робочої вакуумної камери. Середнє число вибитих атомів на один падаючий йон аргону називають ефективністю процесу магнетронного напилення. Процес осадження залежить від кута падіння, розташування мішені відносно субстрату, енергії і маси йона, що випаровується і енергії зв'язку атома в матеріалі, робочих параметрів. Тому при створенні багат шарових плівок з різних типів матеріалів технологічні вимоги стають більш вимогливими.

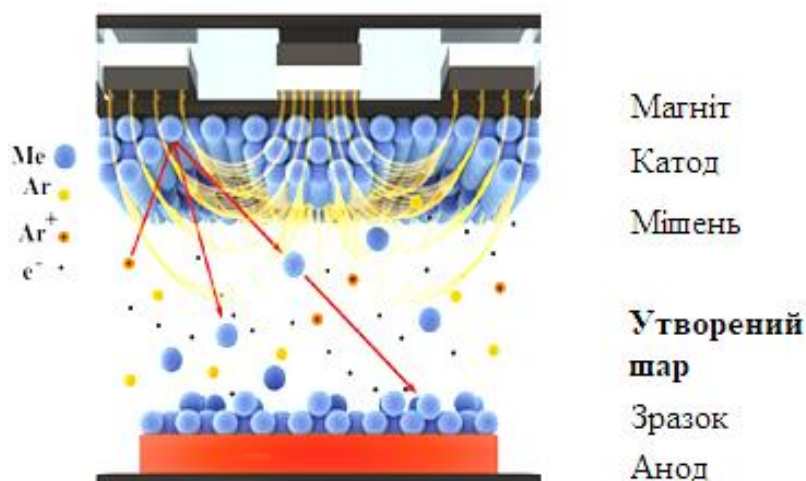


Рисунок 2.1 - Ілюстрація методу магнетронного напилення компанії Visual Science

### *Структура*

Для досліджень структури електродів паливної та лектлізної ПК використано скануючий електронний мікроскоп TESCAN MIRA3, який добре виявляє морфологічні особливості та негомогенність структури. Вимірювання зазвичай проводили у вторинному електронному режимі з використанням первинних електронів з енергією 30 кеВ, якщо не нзначено інше.

Структура поперечного перерізу досліджуваних електродів була отримана за допомогою ПЕМ, мікроскоп JEOL JEM 2200 200 кВ. Зразки для ПЕМ досліджень отримували у вигляді дуже тонких ламелей, використовуючи фокусно-йонний промінь (FIB) подвійного просвітлювального мікроскопа Tescan LYRA. Додатково енергетично-дисперсійний спектрометр Bruker XFlash® 6|10, встановлений на апараті СЕМ, було використано для проведення елементарного картографування зразків з метою підтвердження однорідного розподілу підтримуючої сполуки та каталітичного матеріала. Випромінювання характерних х-ФЕС досягалось первинними електронами з енергією 10 кеВ.

### *Ефективність електродів паливної комірки*

Для перевірки в реальних умовах ПК отримані зразки в якості електродів ПК з полімерним електролітом використовували напівавтоматичні станції LeanCAT FCS-4M-100W у пневматично стиснених графітових комірках (Greenlight TP-5 Research Cell) при поршневному тиску 800 кПа з активною площею комірки 4 см<sup>2</sup> (2\*2см), якщо не зазначено інше.

Чистота палива (водню) та окиснювача (кисню) від Linde Gas становила 5,0 та 4,5 відповідно. При використанні окиснювача з повітря для перевірки якості повітря були проведені мас-спектрометричні дослідження з використанням квадрупольного мас-спектрометра з сітковим джерелом йонів (QMS) Pfeiffer Prisma 200, встановленого у вакуумній камері з нержавіючої сталі (базовий тиск складав  $<5 \times 10^{-7}$  Па). Проби повітря відбирали через точний клапан ручного вимірювання (Leybold EV 016 DOS AB) та аналізували

за допомогою квадрупольного мас-спектрометра. Було встановлено, що крім основних складових повітря  $N_2$  (75,1 об.%),  $O_2$  (21,8%),  $Ar$  (1,7%),  $H_2O$  (1,2%, що відповідає приблизно 36% RH при 26 ° C), і  $CO_2$  (0,11%), були виявлені кілька інших другорядних компонентів:  $He$  (<0,02%),  $CH_4$  (<0,05%),  $H_2$  (<0,03%),  $Ne$  (<0,008%). Ніяких потенційно шкідливих газів для ПК з полімерним електролітом, таких як  $SO_2$ ,  $NO_2$  або  $CO$ , не було виявлено в межах експерименту.

#### *Електрохімічна активність матеріала*

Для підтвердження електрохімічної активності матеріала експериментальна частина досліджень розширена за рахунок тестів ОДЕ.

Умови експерименту: 0.1М  $HClO_4$ , 25°C, 5-20мВ  $s^{-1}$ . Криві циклічної вольтамперометрії (CV) реєстрували у  $Ar$ -насиченому середовищі 0,1 М  $HClO_4$  зі швидкістю сканування 50 мВ  $s^{-1}$ . Розчин продували  $Ar$  протягом 25 хв до потенційного циклу. Лінійну скануючу вольтамерометрію (LSV) реєстрували в насиченому  $O_2$  розчином 0.1 М  $HClO_4$  при швидкості сканування 5 мВ / с і швидкості обертання 1600 об / хв, якщо не зазначено інше.

*Метод мас-спектрометричних досліджень. Експериментальна установка*

Експериментальна ПК з робочою поверхнею 4  $cm^2$  була під'єднана до лабораторної мікро реакторної системи, схематично зображеної на рис. 3.1. Її конструкція дозволяє миттєво перемикається між ПК ( в нашому випадку ПК з полімерним електролітом), проточним реактором та обхідним шляхом направляти подачу газу (або пари) через незалежну лінію. Установка складається з мікрореактора, паливної комірки, потенціостата та квадрупольного мас-спектрометра з сітковим джерелом йонізації. Реактор дозволяє аналізувати зразок (13 × 13 мм), розташований між резистивним нагрівачем, і силікатним склом з двома отворами подачі та мережею каналів для ефективного розподілу газу на поверхні зразка, утворюючи невеликий

об'єм комірки мікрореактора. Експерименти проводилися при загальному тиску газу 1 бар і температурі зразків в межах від 360 до 600 К, швидкість нагріву - 2 К хв<sup>-1</sup>.

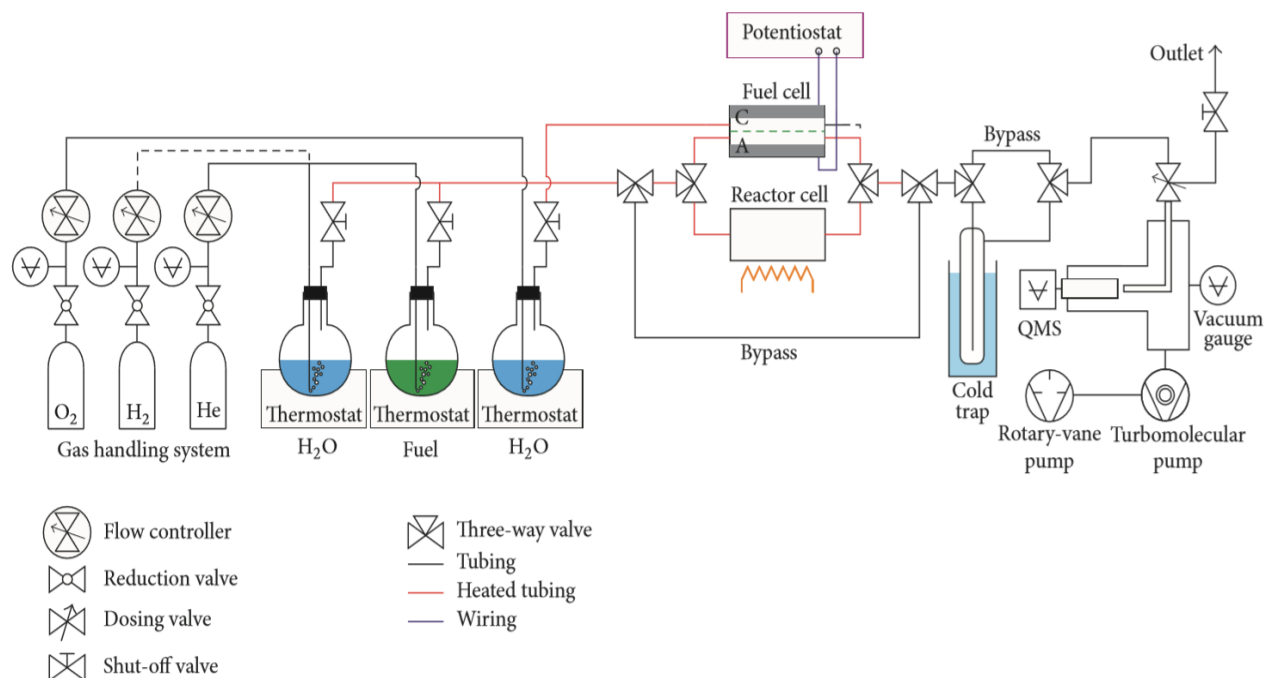


Рисунок 2.2 - Схематичне зображення експериментальної установки, що використовується для мас-спектрометричних досліджень ПК та досліджень каталітичної активності.

Для процедури калібрування квадрупольного мас-спектрометра, були враховані наступні фактори:

1) відносна чутливість манометра вакуумного тиску для даної молекули газу; якщо використовується абсолютний манометр (такий як діафрагмовий перетворювач тиску), подальша корекція не застосовується;

2) корекція парціального тиску даного газу для врахування градієнта тиску всередині вакуумної камери для отримання парціального тиску на вході квадрупольного мас-спектрометра: фактична процедура залежить від конкретної геометрії, головним фактором як правило є швидкість накачування (яка, знову ж таки, зазвичай відрізняється для кожного газу);

3) чутливість мас-спектрометра, врахована від вимірюваного співвідношення між струмом мас-спектрометра для даної маси та парціальним тиском відповідного компонента на вході до мас-спектрометра: у випадках, коли чутливість не була (або не могла бути) визначена експериментально, значення можна оцінити на основі іншого (в ідеалі хімічного імітаційного з'єднання), для якого ми знаємо чутливість, використовуючи відношення їх ймовірностей електронної йонізації;

4) корекція на різну відносну динамічну в'язкість в каналі потоку дозуючого клапана для кожного досліджуваного компоненту: зазвичай ці значення надаються виробником відповідного клапана або їх можна знайти в літературі.

*Експериментальна частина досліджень метанольної (водневої) паливної комірки*

Мембранний електродний комплекс з полімерним електролітом з активною площею  $1 \text{ см}^2$  формували з протон-провідної мембрани Nafion NR-212 (товщина 50 мкм DuPont Inc.), водневим та кисневим електродами під тиском за кімнатної температури. Паливний електрод (анод) не містить мікропоруватого гідрофобного шару, а КШ з нанопорошку каталітично активного матеріала та йономеру нанесено безпосередньо на газодифузійний шар. Вміст каталітично активно матеріалу складав  $2 \text{ мг см}^{-2}$  Pt (Alfa Aesar) у випадку чистої платини та  $2,7 \text{ мг см}^{-2}$  Pt та  $1,35 \text{ мг см}^{-2}$  Ru для Pt-Ru (Alfa Aesar) каталітично активної системи. Кисневий комерційний електрод з порошковим каталітичним матеріалом платиною на вуглецевому носії використовували для всіх МК ( $0,4 \text{ мг см}^{-2}$  Pt, Alfa Aesar). МК без будь-якої попередньої обробки з активною площею поверхні  $1 \text{ см}^2$  розміщували між двох вуглецевих пластин з газовими каналами (FC-01-02, ElectroChem), які формували корпус ПК, стиснення МК в середині ПК становило  $15 \text{ бар см}^{-2}$ .

Паливо з суміші метанолу та водяної пари, або чистого метанолу поступало до ПК з буферним газом (гелій Linde Gas, 4.6) через незалежні сатуратори, наповнені метанолом (чистота 99,8%) та дейонізованою чистою

водою (питомий опір  $\geq 18,2$  МОм см при  $25^\circ\text{C}$ ) відповідно. Сатуратори були занурені в термостат для підтримки постійного парціального тиску пари з температурою, встановленою на 315 К для метанолу і 347 К для води. Чистий кисень (Linde Gas, 5,0) подавали на катодну сторону після зволоження в третьому сатураторі, наповненому деіонізованою водою при температурі 358 К. Усі вимірювання вольт-амперних характеристик ПК проводилися за допомогою термічно стабілізованого агрегату за температури 343 К.

Швидкість потоку  $\text{He}$  і  $\text{O}_2$  були точно відрегульовані регуляторами масового потоку (Alicat Scientific). Всі трубки з нержавіючої сталі між насичувачем та реакційною коміркою нагрівали приблизно до температури 360-365 К для запобігання конденсації метанолу або водяної пари до досягнення комірки. Продукти реакції з паливного електрода відбирались як проба через ручний дозуючий клапан і контролювали в режимі он-лайн за допомогою квадрупольного мас-спектрометра (QMS, Pfeiffer Prisma 200), підключеного до вакуумної камери з базовим тиском  $< 10^{-6}$  Па. Холодну пастку (лабораторний скляний конденсатор, занурений у колбу Дьюара, наповнений етанолом, охолодженим приблизно до 190-200 К), вводили в лінію, як перепону потраплянню надлишкової водяної пари у вакуумну камеру із мас-спектрометром або блокуванням дозуючого клапана.

### *Матеріали*

В роботі для розробки та оптимізації структури електродів паливної, електролізної та реверсної комірок використані наступні матеріали, якщо інше не зазначено по тексту:

наночастинки вуглецю розмірністю 20-50 нм 99<sup>+</sup>%, Alfa Aesar;

дисперсія Nafion™, Fuel Cell Store;

дисперсія Teflon FEP™, Fuel Cell Store;

дисперсія Teflon PTFE™, Fuel Cell Store;

комерційний електрод, Alfa Aesar, вміст Pt на вуглецевому носії 0,4 мг см<sup>-2</sup>;

газодифузійний шар Carbon Toray Paper 060, Fuel Cell Store;

газодифузійний шар Sigracet 29BC, Fuel Cell Store;  
полімерна мембрана Nafion™ 212, Alfa Aesar та Fuel Cell Store;  
полімерна мембрана Nafion™ XL, Alfa Aesar та Fuel Cell Store;  
полімерна мембрана Nafion™ NE1035, Alfa Aesar та Fuel Cell Store;  
полімерна мембрана Nafion™ 115, Alfa Aesar та Fuel Cell Store;  
графітова мішень Goodfellow 99,9+%, діаметр 2 дюйма, товщина 5 мм;  
платинова мішень Kurt J. Lesker 99,9+%, діаметр 2 дюйма;  
іридієва мішень Kurt J. Lesker 99,9+%, діаметр 2 дюйма;  
наночастинки TiC 99+%, 40-60 нм, кубічна структура, US Research  
Nanomaterials



## **РОЗДІЛ 3. ЕФЕКТИВНІСТЬ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ ІЗ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ**

### **3.1. Структура паливної комірки**

Серцем типового ПК з полімерним електролітом є мембранний комплекс, який складається з мембрани полімерного електроліту та двох КШ (анод та катод). Зокрема, каталітичний шар (КШ - CL) має тонкі трифазні межі, де відбуваються електрохімічні реакції. Кожен КШ складається з електропровідної фази каталізатора, йонно-провідної полімер-електролітної фази та пористої фази транспортування реагенту.

#### **3.1.1. Електрод (анод, катод)**

Структура та зображення комерційно-наявного на ринку електрода (Alfa Aesar) ПК, отримане скануючим електронним мікроскопом відображене на рисунку 2.1. Він складається з каталітичного шару (КШ), мікропоруватого шару (МПШ) та газодифузійного шару (ГДШ). КШ це комплексна система, яка складається з гідрофільного компонента Nafion, та каталітично активного матеріала або каталітично активного матеріала на вуглецевому носії. МПШ несе в собі функцію рівномірного розподілення води, яка поступає або утворюється внаслідок роботи ПК. Цей шар є гідрофобним оскільки містить в собі молекули тефлону. Та останній шар (ГДШ) виконує функцію підводу палива (окиснювача) та колектора електронів.

Оскільки напівкомірчані процеси у водневих пристроях відбуваються саме в КШ, то особливо важливим є подальше вивчення характерної морфології цього комплексного шару, який забезпечує електрохімічне перетворення разом з мембраною.

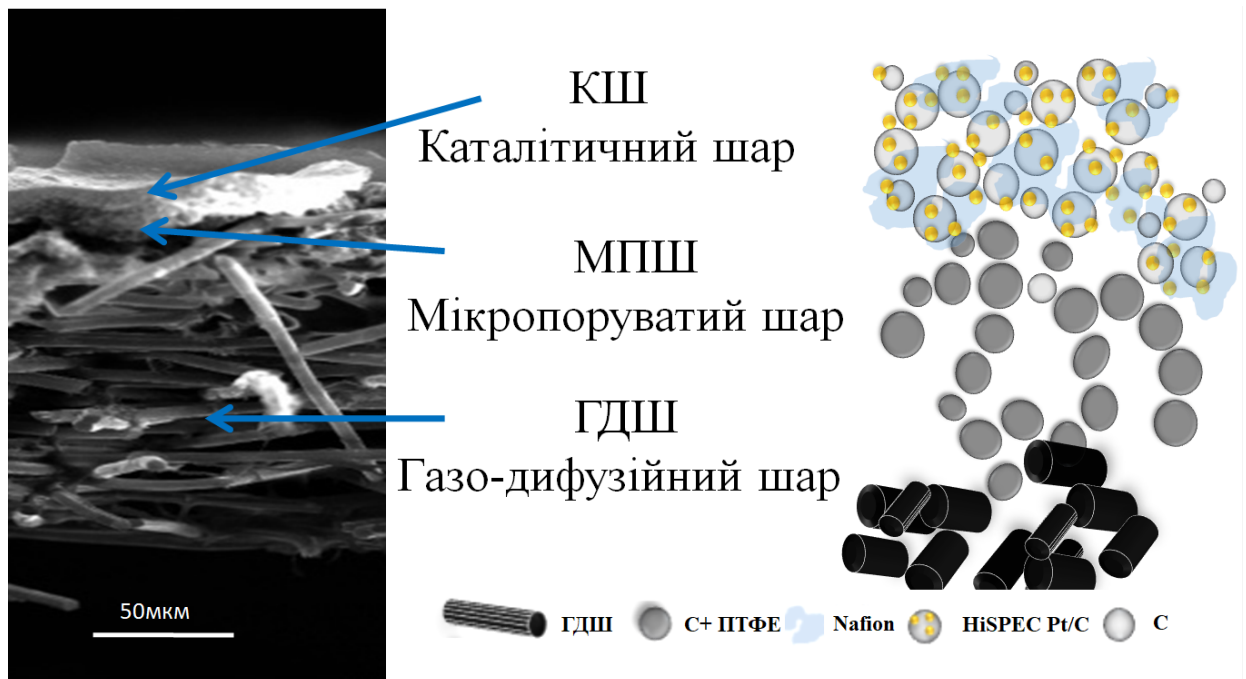


Рисунок 3.1 - Зображення СЕМ перерізу та схематична структура електрода ПК з протонною провідністю.

Звичайний КШ як правило виготовляють методом каталітичних чорнил, які отримуються змішуванням каталітичного матеріалу (або каталітичного матеріалу на вуглецевому носії, наприклад Pt / C), йономеру та дисперсійного розчинника. Каталітичні чорнила наносяться на дифузійне середовище (МПШ, ГДШ) або безпосереднього на полімерну мембрану (електроліт), використовуючи різні методи осадження, такі як нанесення розпиленням, ультразвуковим розпиленням, трафаретним друком, методом магнетронного напилення тощо. Молекулярні взаємодії між йономером та дисперсійним розчинником контролюють відповідність йономерних молекул, які згодом визначають розміри та розподілення йономерних агрегатів у дисперсійному розчиннику; вони також регулюють властивості чорнила КШ, що включають в'язкість, температуру кипіння, швидкість затвердіння і, в кінцевому рахунку, фізичні та масопереносні властивості самого каталітичного шару. Тому, вибір відповідного дисперсійного розчинника та розуміння мікроструктури чорнила

КШ є важливими для забезпечення ефективних процесів ПК з полімерним електролітом.

Багато досліджень було зосереджено на властивостях чорнил КШ та морфології йономерів в них, які містять кілька дисперсійних розчинників. Перші роботи щодо впливу дисперсійного розчинника на стан йономерів Nafion у розчині встановили, що залежно від діелектричної постійної ( $\epsilon$ ) розчинника, перфторсульфонатні йомери (PFSA) можуть утворювати розчини ( $\epsilon > 10$ ), колоїди ( $3 \leq \epsilon \leq 10$ ) або осади ( $\epsilon < 3$ ). Крім того, проведено дослідження впливу дисперсійного розчинника, включаючи метанол, етанол, 1-пропанол, 2-пропанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин та їх суміші на структуру формування йономерів. Проведено дослідження за допомогою спектроскопії ядерного магнітного резонансу, криогенної скануючої електронної мікроскопії, динамічного розсіювання світла, малокутного рентгенівського розсіювання, малого кутового нейтрона розсіювання та методи спінового резонансу електронів. Однак жоден з цих експериментів чітко не визначив йономерні морфології в чорнилах КШ через обмеження, пов'язане зі шкалою спостереження та складними внутрішніми структурами самого чорнила КШ.

В пристроях перетворення енергії вага системи та ефективність процесів відіграють важливу роль, але кількість каталітичного матеріала в паливних комірках з полімерним електролітом виявляється критичним параметром. Основним напрямком дослідження систем ПК є ефективність та кількість каталітичного матеріалу, а також провідність електроліту (протонна або йонна, в залежності від типу паливної комірки).

### **3.1.2. Гідрофільні та гідрофобні шари електродів реверсної ПК**

Структура комерційно наявного на ринку електроду ПК на якому протікають електродні реакції (РОВ, РВК) представлена на рис. 3.1. Як вже згадувалось раніше, стандартний КШ отримується з каталітичних чорнил,

основа яких це каталітичний матеріал та компонент полімерної мембрани. В залежності від типу ПК з полімерним електролітом, але в переважній більшості випадків, каталітичний матеріал це - наночастинки Pt, чи наночастинки Pt на вуглецевому носії. Для досягнення стабільного відтворення процесів в робочих (демонстраційних) електрохімічних пристроях кількість платини становить 1 - 4 мг см<sup>-2</sup> на кожному з електродів ПК з полімерним електролітом. В наукових дослідженнях, особливо в тестах на стабільність роботи ПК вміст платини складає від 0,4 - 0,8 мг см<sup>-2</sup> та досягає значень 2 -4 мг. КШ є гідрофільним шаром, оскільки містить компонент полімерної мембрани. МПШ шар виконує роль відведення утвореної води при ефективному перетворенні палива та окиснювача на воду. Він складається з наночастинок вуглецю та гідрофобного компонента політетрафторетилена (Teflon™ PTFE). ГДШ виконує функцію колектора електронів при електрохімічному перетворенні та доставки палива (окиснювача) до КШ. Для визначення кінетики та механізмів окисно-відновних реакцій ПК в реальних умовах електрохімічного перетворення для подальшої оптимізації вмісту каталітичного матеріалу (платини), потрібно визначити мінімально-необхідну кількість цього матеріалу, яка забезпечує стабільну потужність ПК на рівні з комерційно наявними ПК (вміст платини становить від 0,4 мг см<sup>-2</sup>). На теперішній час, більшість рішень які пов'язані зі зниженням вмісту платини в реальних умовах ПК орієнтовані на дослідження КШ: збільшення кількості вуглецевого носія, внесення додаткових гідрофобних / гідрофільних компонентів, зміна розмірності каталітичного матеріала та носія та багато інших. На жаль, такі дослідження досі не вирішують питання забезпечення ефективного протікання окисно-відновних реакцій на електродах ПК з низьким вмістом платини. За даними DOE, відсоток каталітично активної платини в КШ становить < 50%. На рисунку 3.2. а) схематично представлено КШ, який складається з платинових частинок на вуглецевому носії, та схематично відображено КШ в реальних умовах ПК (рис. 3.2. б, в), коли

кількість каталітично активного матеріала значно зменшується. Стабільне електрохімічне перетворення на електродах ПК забезпечується постійним протіканням напівкомірчаних окисно-відновних реакції початок яких відбувається на поверхні каталітичного матеріалу при постійному відведенні протонів та електронів до полімерного електроліту (Nafion™) та електронного провідника (частинки вуглецю), тому каталітично активна платина виділена жовтим кольором, і відповідно коричневим – платина, яка не вносить вклад в ефективність електрохімічного перетворення ПК.

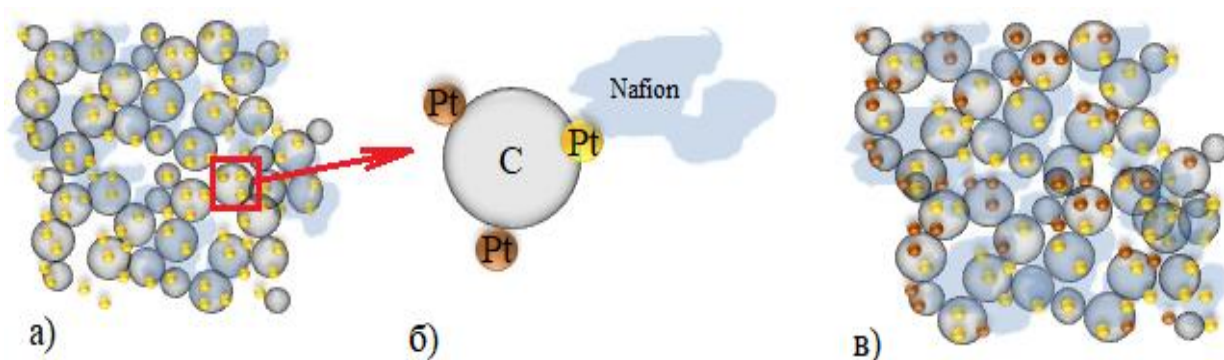


Рисунок 3.2 - Схематичне зображення каталітичний шару ПК: каталітично активна Pt (жовтий колір), неактивна Pt (коричневий колір), вуглець (сірий колір), полімерний компонент (Nafion™)

Зміна вмісту одного з компонентів чи додавання іншого структурно змінює весь КШ, тому дослідження процесів ПК в умовах низького вмісту каталітично-активного матеріалу становить складне завдання з багатьма невідомими.

Для вирішення цього питання спробуємо зменшити кількість невідомих, і використаємо КШ який складається лише з одного компоненту – платини. Для створення (нанесення) КШ лише з платини був обраний метод магнетронного напилення, який забезпечує нанесення каталітично активного матеріала на субстрат в кількості від  $0,1 \text{ мкг см}^{-2}$ , та товщини шару від  $0,2 \text{ нм}$ .

Для забезпечення кількісного дослідження та оцінювання ефективності електрохімічного перетворення, необхідно отримати ефективне протікання

електродних процесів, тобто отримати високе значення питомої потужності в реальних умовах ПК, від  $0,1 \text{ Вт см}^{-2}$ . Для отримання таких кількісних характеристик при КШ з низьким вмістом каталітично активного матеріалу потрібно зосередитись на комплексному дослідженні ПК в цілому, в першу чергу отримати розвинену поверхню субстрату для нанесення КШ з платини, при цьому властивості матеріалу самого субстрату повинні відповідати властивостям електричної та, за необхідності, протонної провідності відповідно.

Першочергово було перевірено пряме осадження КШ з чистої платини, отриманого методом магнетронного напилення безпосередньо на полімерну мембрану Nafion 212. Змінюючи осаджувану товщину КШ від 20-50 нм (експериментально визначено - ваговий вміст платини становить 34- 85  $\text{мкг см}^{-2}$ ) на полімерну мембрану, при експериментальній перевірці в реальних умовах ПК визначено придатність використання методу магнетронного напилення для отримання КШ навіть на полімерні субстрати. Отримані величини густини потужності як і передбачалось були низькими, але стабільними протягом 48 годин в діапазоні робочої напруги. У випадку робочої напруги електролізної ПК з використання КШ з чистого іридію (глава 4), КШ частково руйнувався, навіть після декількох годин роботи. Відповідні густини потужностей також були низькими, оскільки поверхня субстрату була майже пласкою.

Для отримання кращої дисперсії КШ осаджували на проміжний шар-носій, який не містить каталітично-активного матеріала. Схематичне розташування КШ відносно мембрани зображено на рис. 3.3.

Проміжний шар носій отримували нанесенням декількох шарів суспензії чорнил на тефлонову плівку методом трафаретного друку чи стрічкового лиття. Суспензію чорнил, яка складалась з наночастинок вуглецю (20-50 нм Alfa Aesar), полімерного компонента (дисперсія Nafion™ чи Teflon™) водно-спиртового розчину (40-60% складав об'єм ізопропилового спирту) змішували

в ультразвуковому гомогенізаторі протягом 4 годин. Для методу стрічкового лиття вміст твердих компонентів до водно-спиртового розчину становив 1мг до 1мл розчину, та 1мг до 0,1мл розчину у випадку трафаретного друку.

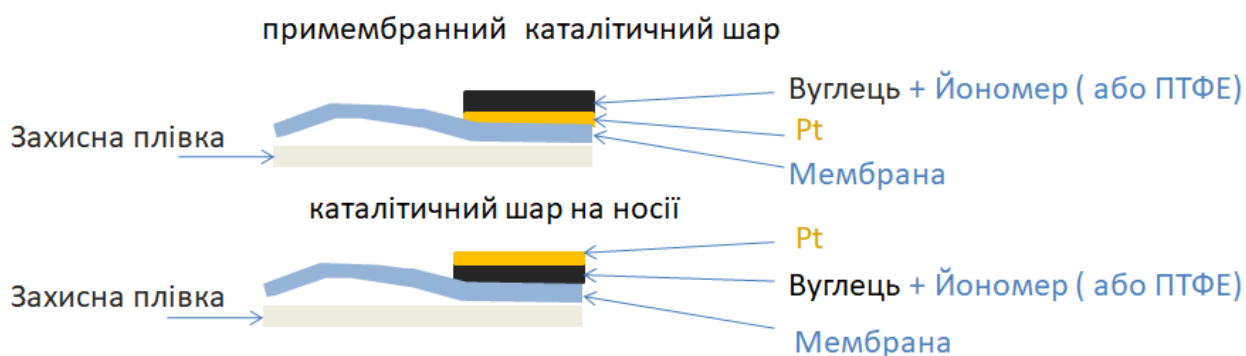


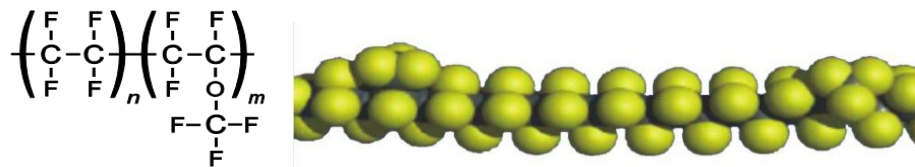
Рисунок 3.3 - Структура розташування каталітичного матеріалу: примембранний КШ- каталітичний матеріал дотикається до мембрани, КШ на носії- знаходиться на підтримуючому шарі, який відповідно дотикається до мембрани

Для скорочення часу гомогенізації до 1 години, були використані кульки з заліза, та магнітні кульки вкриті тефлоном. В зразках отриманих з використанням залізних кульок, методом x - променевої фотоелектронної спектроскопії (Х-ФЕС) виявлено Fe (0,2%). При експериментальних дослідженнях такий вміст домішок ніяк не вплинув на електродні процеси ПК з полімерним електролітом.

Для отримання структури примембранного КШ чи КШ на носії (рис 3.3) сам шар-носій, чи разом з КШ осадженим методом магнетронного напилення, переносився безпосередньо на мембрану методом гарячого пресування. Температура та тиск при гарячому пресуванні становив 80-110 °С та 3-5 тон см<sup>2</sup> в залежності від вмісту полімерного компоненту. Витримка 3-5хв. Вміст полімерного компоненту до наночастинок вуглецю варіювався в межах 15-43%. Менший вміст полімерного компоненту застосовувався при використанні вуглецевих нанотрубок при пошуку ідеального шару-носія. Під

час сушіння отриманих шарів при температурі 80 °С спостерігалась більш виражена структура. Рекомендовано отримувати шар-носій без застосування нагріву. Час випаровування водно-спиртового розчину з шару носія становить 6-12 годин при температурі оточуючого повітря 25 °С.

Teflon™ FEP (фторований етилен-пропилен ФЕП)



Teflon™ PTFE (політетрафторетилен ПТФЕ).

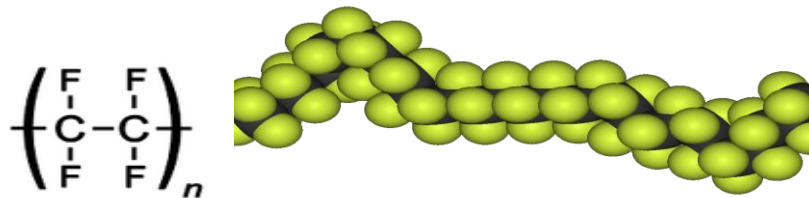


Рисунок 3.4 - Структурна схема та модель гідрофобних компонентів тефлону компанії DuPont.

Для забезпечення гідрофобності шару носія, та при створенні МПШ було застосовано 2 типи тефлону з різним розміром частинок, які характеризуються різною температурою плавлення: фторований етилен-пропилен Teflon™ FEP - ФЕП з температурою плавлення 260 °С та політетрафторетилен Teflon™ PTFE – ПТФЕ, відповідно має більший розмір частинок та більшу температуру плавлення 350 °С (рис.3.4). Вироби, виготовлені з ФЕП, відомі своєю чудовою хімічною стійкістю, чудовими електричними властивостями та високими експлуатаційними температурами до 200 ° С (392 ° F). Крім того, ФЕП забезпечує надзвичайну низькотемпературну в'язкість та унікальну вогнестійкість. Для більших температур експлуатації 260°С (500°F), використовують ПТФЕ. ФЕП має



менший розмір, тому при поєднанні з частинками графіту, площа поверхні буде більшою у перерахунку на  $\text{см}^2$ .

Для експериментальних досліджень було створено 3 типи субстратів (поверхня для осадження катаїтичного шару), які відрізнялись складом полімерного компонента утворюючи гідрофільний, гідрофобний чи змішаний проміжний шар.

Шар-носій тип 1. Склад: C + Nafion. Маса  $0,5 \text{ мг см}^{-2}$

Шар-носій тип 2. Склад: C + Nafion + тефлон. Маса  $1 \text{ мг см}^{-2}$ . Nafion/тефлон =  $\frac{1}{4}$ .

Шар-носій тип 3 (двошаровий). Склад: C+ тефлон ( $0,75 \text{ мг см}^{-2}$ ) та C + Nafion ( $0,25 \text{ мг см}^{-2}$ ).

На рисунку 3.5. зображено знімки зразка шару-носія тип 1 до та після процедури гарячого пресування, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM).

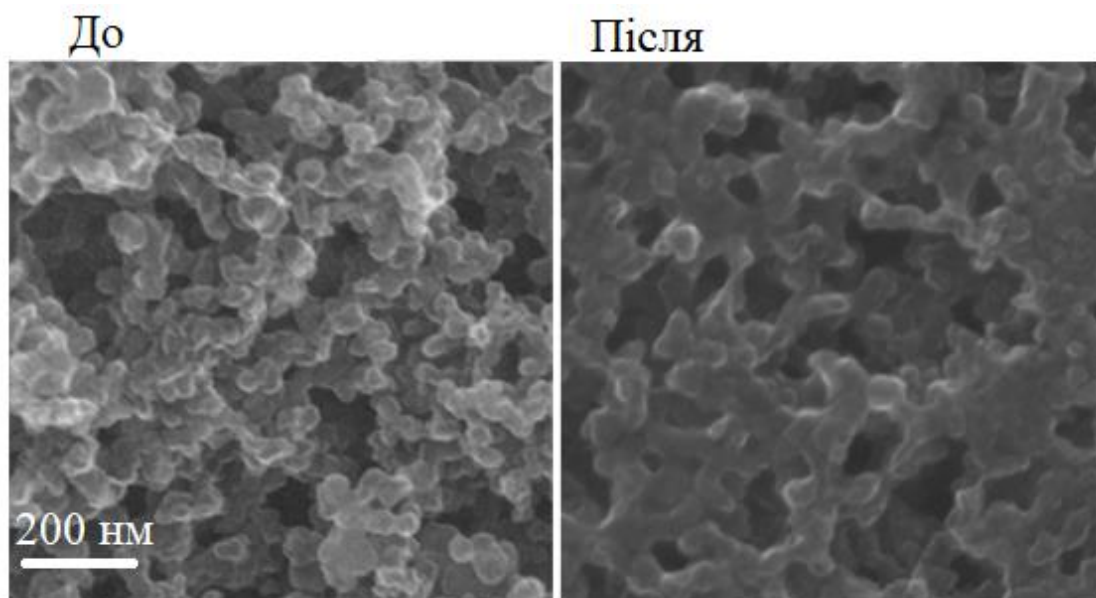


Рисунок 3.5 - SEM зображення шару-носія до та після процедури гарячого пресування.

Як бачимо з такого простого порівняння, достатньо розвинена поверхня чистого шару носія, після процедури гарячого пресування істотно згладжується, що особливо помітно в роботі ПК при використанні КШ отриманого методом магнетронного напилення. Стандартна процедура складання мембранного комплексу з комерційних електродів та мембрани (анод, мембрана, катод) передбачає гаряче пресування до температури 130-140 °С для кращого склеювання каталітичних шарів з мембраною (комерційний КШ, рис 3.1). У випадку використання КШ, осадженого методом магнетронного напилення, рекомендовано гаряче пресування не використовувати.

Для визначення ефективності електродних процесів створеної структури КШ на носії та його розташування відносно мембрани в реальних умовах ПК експериментальний мембранний комплекс складався наступним чином: комерційний електрод (Alfa Aesar, вміст Pt на вуглецевому носії 0,4 мг см<sup>-2</sup>) поєднувався з чистою стороною мембрани Nafion™ 212, на протилежній стороні якої методом гарячого пресування та магнетронного напилення формували експериментальний КШ (50 нм Pt на проміжному шарі носії). Для отримання повноцінної структури електроду експериментальний КШ поєднували простим складанням з ГДШ Carbon Toray Paper 060. В якості еталону для визначення максимальної густини потужності кисневий та водневий електроди ПК були комерційними, електролітом виступала мембрана Nafion™ 212.

В таблиці 3.1 зібрані відповідні дані максимальної густини потужності при значенні напруги ПК з полімерним електролітом 0,5 В. Всі експериментальні дані отримано за однакових умов: температура ПК 70 °С, тиск всередині ПК 150 Бар, зволоження поступаючого палива та окиснювача 100%, стехіометричне відношення паливо/ окиснювач становило 1,2/ 2,0 відповідно.

Таблиця 3.1.

Значення густини потужності зразків мембранних комплексів в ПК з полімерним електролітом в прямому  $H_2/O_2$  та зворотньому  $O_2/ H_2$  напрямках подачі палива та окиснювача

Мембранний комплекс ПК		$H_2 / O_2$	$O_2 / H_2$
Анод	Катод	Вт $cm^{-2}$	
еталон	еталон	850	500
Nafion 212 / 50 нм Pt / шар –носій тип 2 / ГДШ	еталон	900	100
Nafion 212 / шар –носій тип 2/ 50 нм Pt / ГДШ	еталон	300	110
Nafion 212 / 50 нм Pt, шар –носій тип 1/ ГДШ	еталон	480	125
Nafion 212/ шар –носій тип 1/ 50 нм Pt / ГДШ	еталон	350	125
Nafion 212 / 50 нм Pt / шар –носій тип 3 / ГДШ	еталон	820	110
Nafion 212/ шар –носій тип 3/ 50 нм Pt / ГДШ	еталон	108	15
Nafion 212 / 50 нм Pt / шар –носій тип 1 / 50 нм Pt /ГДШ	еталон	907	225
Nafion 212 / 50 нм Pt / шар –носій тип 2 / 50 нм Pt /ГДШ	еталон	780	480
Nafion 212 / 50 нм Pt / шар –носій тип 3/ 50 нм Pt /ГДШ	еталон	650	190

З еталонним мембранним комплексом були проведені дослідження впливу глибини газових каналів ПК на вихідну густину потужності. Дані відображено в таблиці 3.2.

Технологічні дослідження по оптимізації конструкції ПК та визначення їх впливу на ефективність (густину потужності) передбачали численні експерименти. Було помічено явище зниження ефективності ПК, особливо у випадках, коли електрод ПК отримували методом магнетронного напилення невеликої кількості платини еквівалент товщини плівки 1-5 нм. Деградація

була пов'язана з неякісними системами реєстрації вихідних характеристик потенціостата.

Таблиця 3.2.

Вплив глибини газових каналів на вихідну потужність, тиск в комірці залишався сталим, за рахунок оборотних клапанів.

		H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>
Глибина газових каналів ПК		Вт см <sup>-2</sup>	
0.8 / 0.8мм	Анод / Катод	850	500
0.7 / 0.8 мм	Анод / Катод	800	480
1 / 1 мм	Анод / Катод	1100	750

Залежність втрати ефективності ПК від експериментальної системи, мембранний комплекс якого утворений з аноду (кількість платини на рівні 1-1,7 мкг см<sup>-2</sup>), катоду (еталон 0,4 мг см<sup>-2</sup>) та полімерної мембрани Nafion™ 212, яка реєструвалась після 4х годин роботи в залежності від системи відбору енергії. П – потенціостат, Н – навантаження відображено на рис. 2.6. В залежності від потенціостату витік струму становив від 12 мкА до 180 мА.

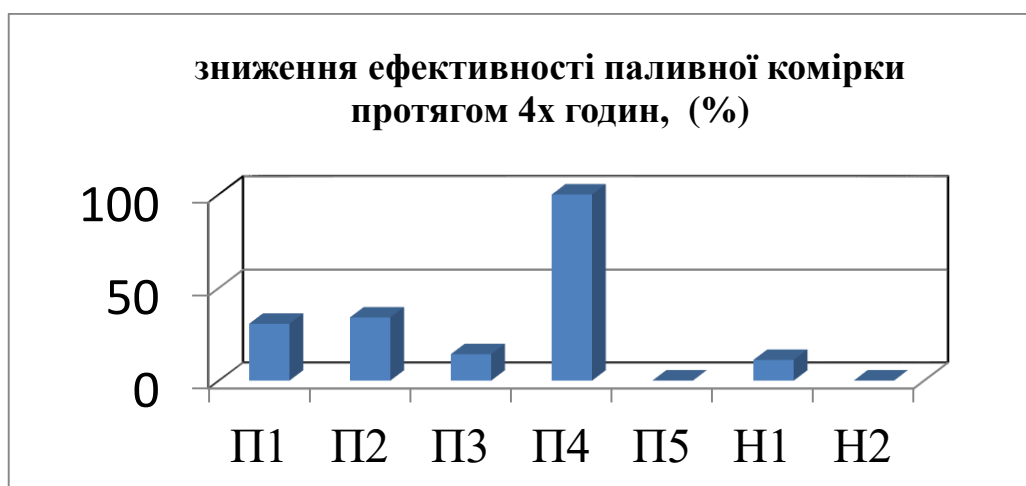


Рисунок 3.6. Падіння ефективності ПК різних систем реєстрації. П – потенціостат, Н – навантаження.

Еталонний МК з великим вмістом каталітичного матеріалу (анод та катод Alfa Aesar 0,4 мг см<sup>-2</sup>) було перевірено на предмет деградації на системі П1. Для більшої кількості каталітично активного матеріалу втрата ефективності проявилась на більшому проміжку часу і склала 11,2 % після 450 годин роботи ПК.

*Проміжні висновки до технологічних досліджень оптимізації структури електродів ПК*

Проведено проміжні дослідження для створення електродів ПК з КШ, що має в основі каталітично активний матеріал, отриманий методом магнетронного напилення. Для водневого та кисневого електродів рекомендації дещо відрізняються.

Для водневого електроду (анод):

- можливе використання гідрофобного та гідрофільного компонентів (тефлону або комбінації Nafion і тефлон) для отримання стабільної густини потужності.
- технологію гарячого пресування може бути застосовано. При незначному вмісті каталітично активного матеріалу при гарячому пресування поверхня шару носія згладжується.
- визначено параметри гарячого пресування для переносу шару носія без пошкоджень безпосередньо на мембрану.
- високий вміст гідрофобного компонента впливає на значення напруги відкритого кола (більше тефлону – менше значення відкритого кола, але не впливає на вихідну потужність).

Для кисневого електроду ПК (катод):

- можливе використання гідрофобного та гідрофільного компонентів (тефлону або комбінації Nafion і тефлон) для отримання стабільної густини потужності.
- технологію гарячого пресування, як і у випадку з водневим електродом, може бути застосовано. Але низькі значення густини потужності вказують на низький рівень протікання реакції відновлення на кисневому електроді, що

обмежує ефективність всієї ПК. Для катода нам необхідно забезпечити набагато краще розвинену поверхню, бажано без використання методу гарячого пресування.

- На противагу від водневого електроду, високий вміст гідрофобного компоненту в складі шару-носія, зменшує не лише значення відкритого кола, але й знижує кількісно густину потужності ПК.

### 3.1.3. Гідрофобний шар на основі сажі

Отримати гідрофобний шар можна за допомогою сажі [69]. Вуглецева сажа осаджується безпосередньо з полум'я свічки на газодифузійний шар (GDL, Alfa Aesar, вуглецевий папір Toray, TGP-60), який часто використовується у якості електродного матеріалу у ПК з полімерним електролітом. Класичне осадження сажі від горіння свічки проілюстровано на рис 3.7. Сажу отримували з внутрішньої області полум'я на невеликій відстані від полум'я. В такому випадку хімічний склад становить велику кількість провідних частинок, з незначним вмістом органічних сполук, що переважають при утворенні сажі з середини полум'я [108]. Детальне утворення такого гідрофобного шару детально описано в роботі [109].

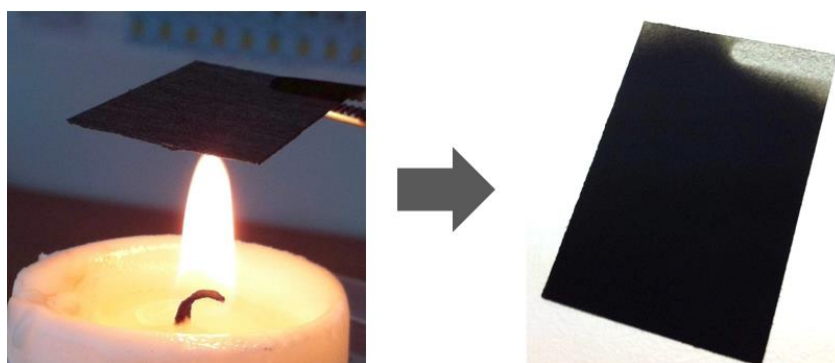


Рисунок 3.7 - Принцип утворення сажі від свічки

Морфологію гідрофобного шару осадженому на вуглецевому носії досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) високої роздільної здатності. На рис 3.8 а представлено SEM-зображення

чистого ГДШ (вуглецевий папір Toray TPG-060), що складається з переплетених вуглецевих мікрОВОЛОКОН. В свою чергу, на рис 3.8б, показано СЕМ-зображення з однаковим збільшенням ГДШ вкритого однорідним шаром сажі. Більше збільшення на рис. 3.8 г, д розкриває структуру сажі, утвореної частинками вуглецю, діаметром 30 до 40 нм, що забезпечує велику питому поверхню утвореного шару та забезпечує достатню дифузію для постачання палива и окиснювача до майбутнього КШ.

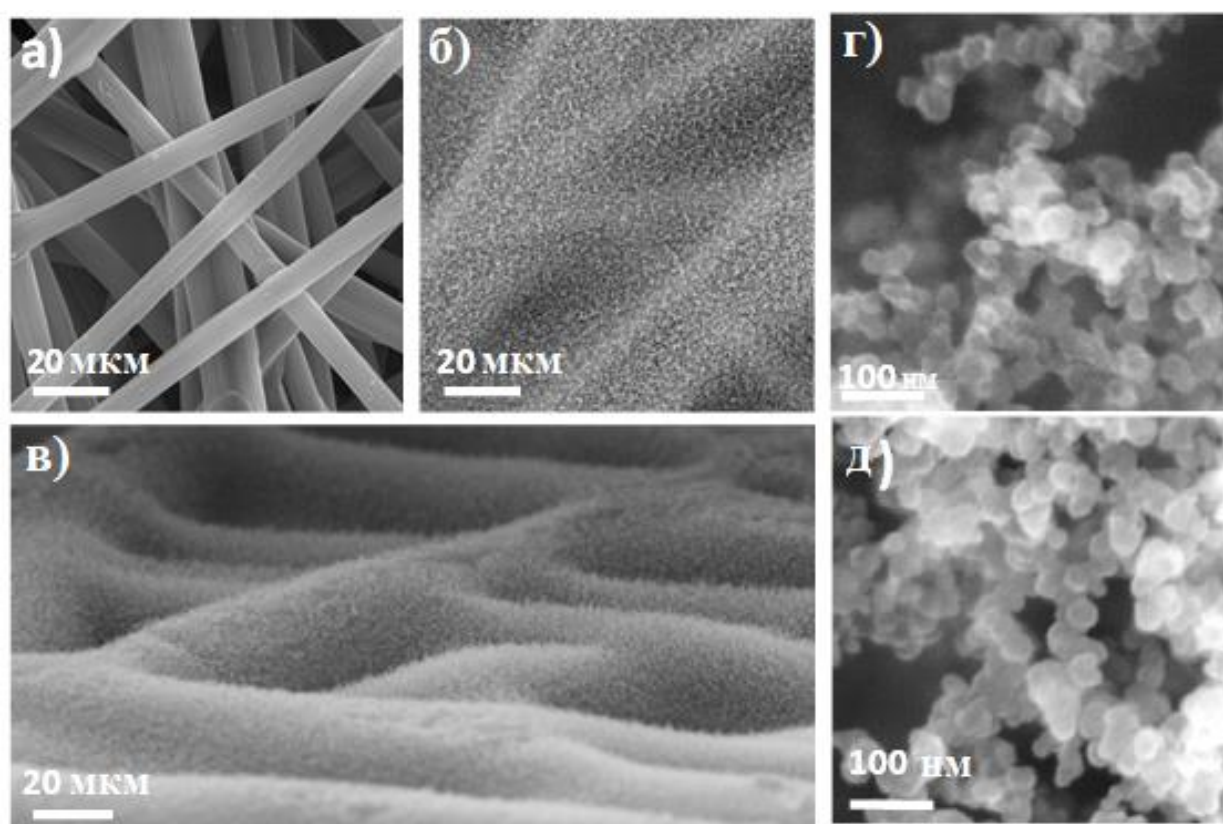


Рисунок 3.8 - СЕМ зображення а) ГДШ (Toray TPG-060), б) в) шар з осадженої сажі на газодифузійний шар під різними кутами та із збільшенням г) д).

На рисунку 3.9. за допомогою СЕМ-зображень продемонстроване покрокове зростання шару сажі на ГДШ, залежне від зміни часу осадження. Відповідно до цих зображень частинки сажі ростуть, оточуючи кожне окреме волокно газодифузійного шару на перших етапах. Зі збільшенням часу

осадження вони перекриваються один з одним, утворюючи щільний килим з частинок сажі над волокнами, забезпечуючи однорідний шар з високою площею поверхні, який може бути використано у якості шару носія для формування поверх нього каталітичного матеріалу (КШ).

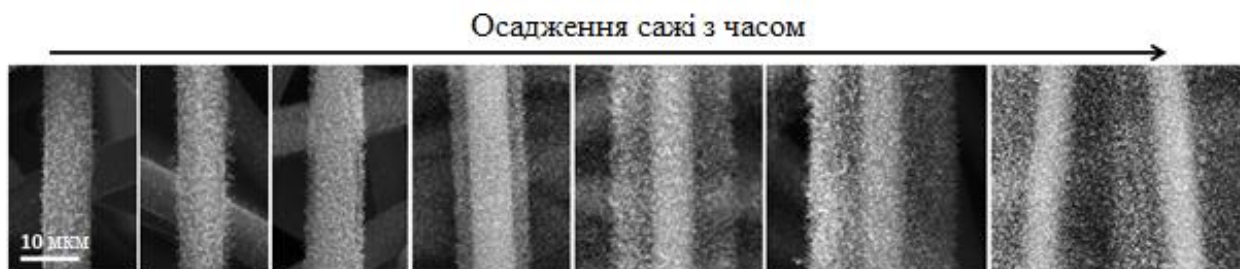


Рисунок 3.9 - СЕМ зображення покрокового зростання сажі на газодифузійному шарі від часу (протягом 1 хв)

Для визначення хімічної чистоти осаджених частинок сажі було проведено елементний аналіз двома методами з різною інформаційною глибиною: енергодисперсійна x-променева спектроскопія ЕДС (метод чутливий до об'єму) та x-ФЕС (метод чутливий до поверхні). Спектр ЕДС ідентифікує значний вміст вуглецю з невеликою кількістю кисню. Спектр x-ФЕС надає більшу інформативність (рис. 3.10б) в діапазоні енергій 0-1100 еВ, хоч і виявляє лише елементи С та О на поверхні частинок сажі. З детального аналізу спектру області O1s (рис. 3.10с) визначаємо піки з енергіями 533.4 еВ і 531.8 еВ, та два наявні піки з енергіями 533.4еВ і 531.8 еВ в спектрі x-ФЕС області C1s (рис. 3.10г). Ці дані вказують на наявність на поверхні сажі функціональних груп кисню С – ОН та С – О – С. Головний пік спектру C 1s при енергії 284,6 еВ відповідає чистому вуглецю, тоді як плече при енергії 288,8 еВ можна пояснити наявністю функціональних груп кисню.

Для перевірки ефективності шару з сажі в якості носія КШ для ПК, каталітичний матеріал платини було осаджено методом магнетронного напилення. Вміст платини в КШ склав еквівалент плівки товщиною 5нм. Морфологія отриманого електроду ПК із структурними складовими



Pt/сажа/ГДШ була досліджена з використанням СЕМ і просвітлювального електронного мікроскопа ПЕМ.

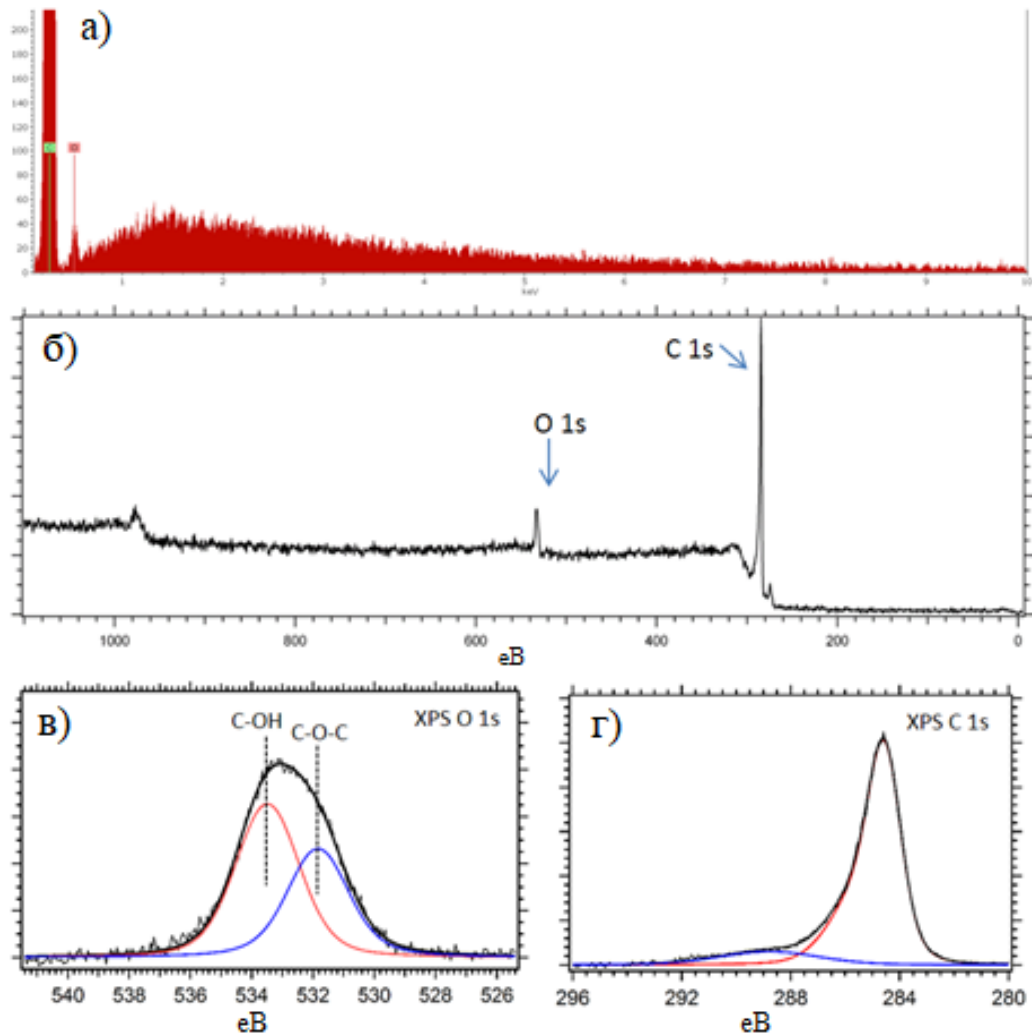


Рисунок 3.10 - Спектри ЕДС та х-ФЕС шару-носія сажі.

На рисунку 3.11 зображено частинки платини на сажі, з яких можна визначити, що розмір частинок та поруваність шару сажі не впливали на процес магнетронного осадження КШ. Також можна зазначити, що поверхня шару носія має настільки розвинену поверхню, що утворюється дисперсна структура КШ з платини, оскільки пов'язані між собою сферичні наночастинки вуглецю сажі вкриті преривчастим шаром платини Pt товщиною 5 нм. Зазначимо, що плівка з платини товщиною 2 нм при напиленні на плаский

субстрат є суцільною. З детального аналізу частинок сажі, (рис. 3.11.) маємо графено подібну структуру цього матеріалу в якому видно чітко упорядковане розташування графенових шарів. Шар платини утворюється наночастинками, які мають впорядковану кристалічну структуру. Виміряні кути та відстані решітки  $2,26 \text{ \AA}$ , позначені білими лініями, відповідають відстані між площинами Pt  $\{111\}$ . Крім того дисперсія КШ утворює частинки платини діаметром від 3 до 4 нм на окремих частинках сажі, що можна пояснити поверхневою дифузією під час магнетронного напилення.

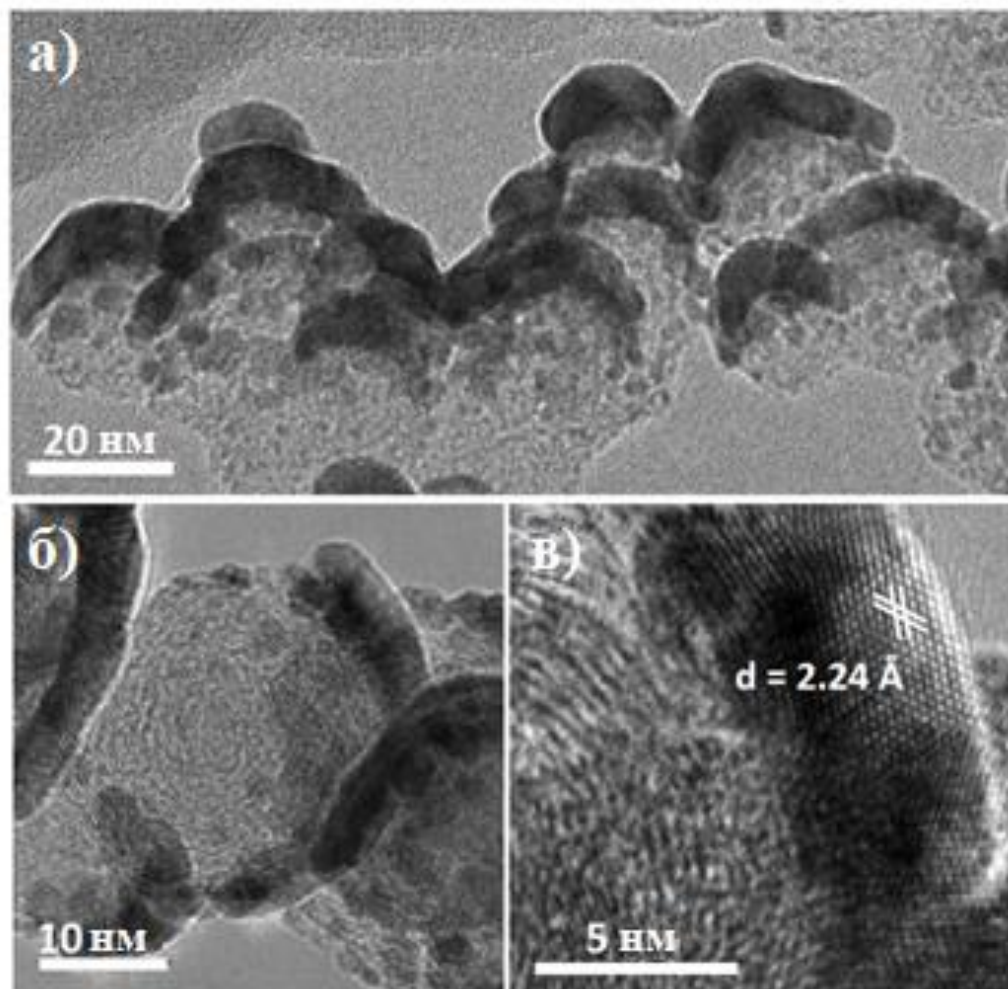


Рисунок 3.11 - Фотографія СЕМ та ТЕМ частинок сажі з КШ з платини

### **3.2. Оптимізація КШ методом магнетронного напилення**

У цьому параграфі представлено експериментальні результати з кількісної оптимізації вмісту Pt електродів ПК з полімерним електролітом з паливом водень та окиснювачем кисень, шляхом налаштування властивостей без йономерних ультратонких каталітичних шарів без шкоди для довгострокової стабільності каталізатора.

#### **3.2.1. Структура електроду методом магнетронного напилення.**

Взаємодія між різними сполуками чорнила КШ, тип дисперсійного середовища, концентрація йономерів, однорідність осадження чорнила та інші параметри роблять методи мокрого осадження досить складними. Більш простий і більш чітко визначений підхід до підготовки КШ полягає у використанні методів «сухого» фізичного осадження (на основі пари), що проводяться у вакуумі або у чітко визначеній атмосфері безпосередньо на газодифузійний носій. З попередніх експериментів з пошуку гідрофобних /гідрофільних шарів –носіїв, при осадженні КШ методом магнетронного напилення на ГДШ без гідрофільної йономерної сполуки ефективність електрохімічного перетворення в ПК особливо помітно на кисневому електроді ПК. В нашому дослідженні використовуємо метод магнетронне напилення як техніку підготовки КШ з наднизьким вмістом Pt (починаючи з менш ніж 1 мкг Pt на  $\text{см}^2$ ) для визначення питання мінімально-необхідного вмісту каталітично-активної платини. Цей метод дозволяє осаджувати тонкі плівки каталітичного металу різного кількісного вмісту практично на будь-який матеріал підкладки, навіть сам йономер, та забезпечує порівняно просту та чітко повторювану структуру КШ, яка забезпечується морфологією шару-носія. Дослідження по незначному вмісту благородних металів наразі є актуальними (глава 1), також вивчаються різні методи створення КШ, але досі ще не було досягнуто жодних показників, подібних до сучасних каталітичних матеріалів з вмістом платини на рівні  $\text{мг см}^{-2}$ .

*МПШ.* Для вивчення морфологічного ефекту тонкоплівкових Pt-електродів ми використовували чотири різні субстрати. Перша пара субстратів була отримана покриттям стандартного газодифузійного шару (Alfa Aesar, вуглецевий папір Toray 060, TGP-H-60) мікропоруватим шаром (МПШ), що утворює гідрофобний проміжний шар-носій на основі політетрафторетилену (Teflon™ PTFE, Alfa Aesar), позначено як МПШ1А або фторованим етиленпропіленом (ФЕП або Teflon FEP™, Fuel Cell Store), і позначено як тип МПШ2А. Для можливого подальшого збільшення площі активної поверхні була виготовлена друга пара субстратів шляхом модифікації вищезазначених зразків додатковим проміжним шаром, який отримували методом магнетронного напилення. На зазначені поверхні МПШ1А та МПШ2А шляхом травлення під час реакційного осадження шару оксиду церію на попередньо нанесений шар нітриду вуглецю (CNx) [110] (див. рис. 3.12б) змінювали поверхню МПШ1А та МПШ2А. Отримані субстрати із зміненою структурою поверхні, утворювали новий тип поверхні, позначені відповідно як МПШ1В та МПШ2В. Далі, різна кількість Pt була осаждена на всі чотири типи поверхні, в діапазон від 0,5 до 125 нм у перерахунку на середню товщину тонко плівкової платини (що контролювались за допомогою вимірювань атомно-силовим мікроскопом АСМ на зразках Si з пласкою поверхнею). Вміст каталітично-активних частинок у ПК зазвичай приводиться у визначених одиницях ваги, які можна одержати з товщини за умови, що щільність матеріалу відома. Теоретичний максимальний вміст платини в компактному 1 нм шарі, обчислений з об'ємної щільності Pt, становить 2,145 мг Pt на см<sup>2</sup> площі поверхні. В нашому випадку фактичне значення визначали шляхом комбінування визначення товщини за допомогою АСМ та вимірювання на аналітичних вагах (Kern ABT 120-5DM). Еталонні електроди становили стандартні комерційно доступні зразки з кількісним вмістом платини (Pt / C) в КШ в 30, 200 та 300 мкгPt см<sup>-2</sup> (Fuel Cell Store) та 400 мкгPt см<sup>-2</sup> (Alfa Aesar)

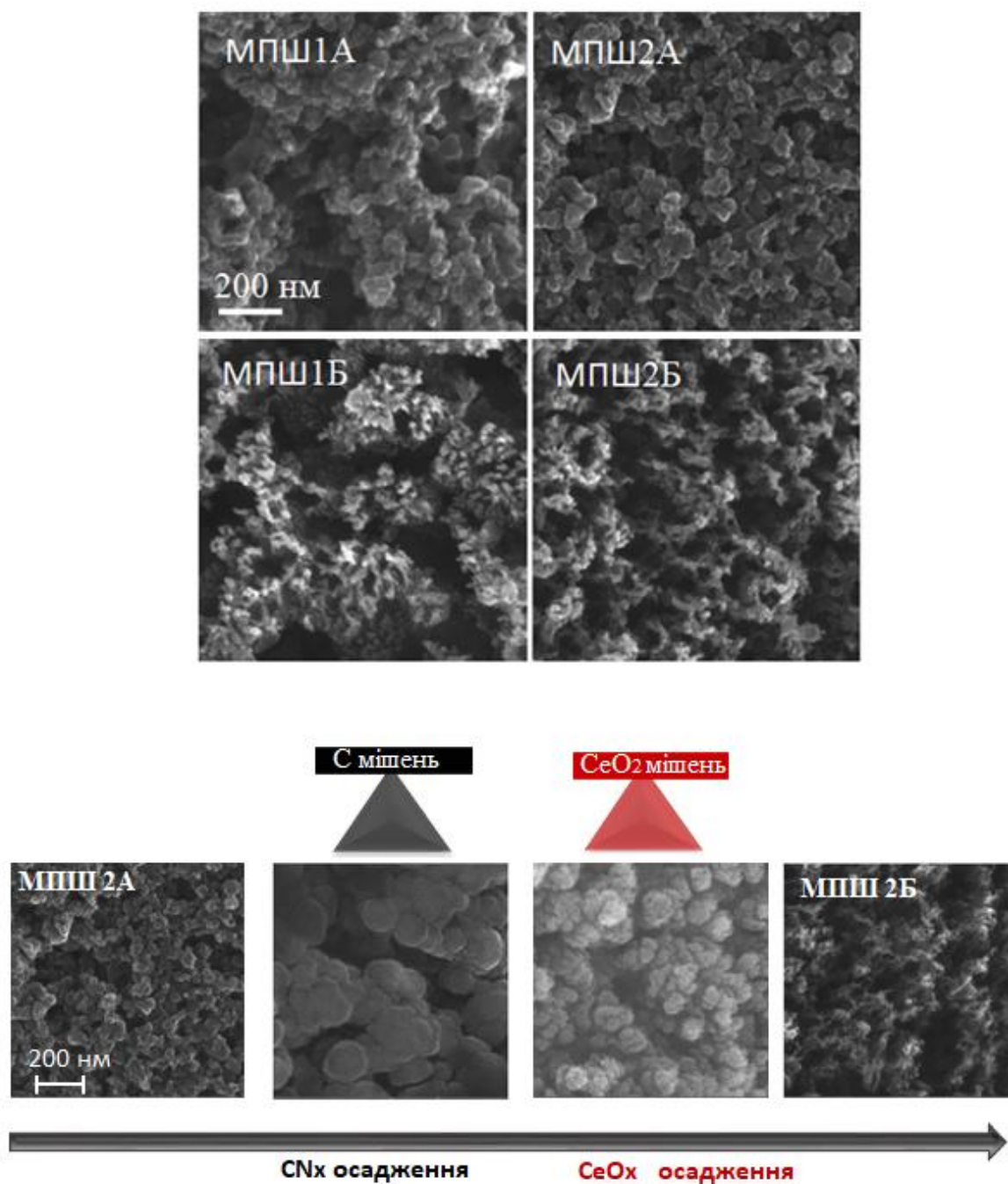


Рисунок 3.12 - SEM зображення поверхні мікропоруватого шару. МПШ1А та МПШ2А одержано з адаптованого методу каталітичних чорнил, МПШ1Б, МПШ2Б за допомогою додаткового шару, сформованого методом магнетронного напилення. б) Послідовність SEM-зображень, зроблених на різних етапах формування поверхні МПШ2В з МПШ2А. Зображення представлені з однаковим збільшенням

Для визначення різниці поверхні утвореної різним типом тефлону, та зміною структури методом магнетронного напилення, були проведені відповідні дослідження за допомогою СЕМ високої роздільної здатності. Зображення СЕМ-знімків (видгляд утвореної поверхні зверху) усіх чотирьох проміжних шарів без каталітичного матеріалу показано на рис. 3.12а. Очевидна різниця між поверхнями МПШ-А та модифікованим субстратом методом магнетронного напилення (МПШ-В), яка вказує на більш високу пористість останніх. Процес модифікації МПШ-В з субстрату типу МПШ-А, докладно описано у роботі [110], а поетапний процес показано відповідними СЕМ-знімками на рис. 3.12 б: Осадження вуглецю в атмосфері азоту на підкладку МПШ2А призводить до утворення безперервного шару  $CN_x$  (середня товщина осаджуваної плівки становить 200 нм).

Потім цей утворений проміжний шар піддають реакції реактивного осадження церію в атмосфері кисню, що призводить до одночасного травлення шару  $CN_x$  та сумісного осадження оксиду церію (як правило, нестехіометричного,  $CeO_y$ ; середня товщина 10 нм).

Кінцеве осадження Pt в чистому аргоні формує каталітичний шар, який наноситься на відповідний експериментальний субстрат.

### **3.2.2. Платина методом магнетронного напилення. Активність каталітичного шару з малим вмістом платини в системі ПК з полімерним електролітом**

Оцінка кількісного вмісту каталітичної платини у відповідних напилених плівках була проведена за допомогою вимірювань різних шарів товщиною 25 нм та 125 нм для кожної з отриманих типів підкладки МПШ 1А, МПШ 2А, МПШ 1Б, МПШ 2Б. Усереднений набір вимірювань відповідає кількісній величині  $1,7 \pm 0,1$  мкг Pt на  $1 \text{ см}^2$  площі поверхні для товщини 1 нм.

Обчислена щільність виявлена в експериментальній точності незалежно від морфології субстрату. Це значення на 20% нижче від насипної щільності,

що також забезпечує певну кількісну міру внутрішньої пористості осадженої тонкої плівки платини. Інший рівень пористості (порядка від десятків до сотень нанометрів) визначається структурою самої підкладки. Принципова ілюстрація на рис. 2.13 описує розподіл Pt в межах одного типу МПШ для різних товщин осадженої Pt: тип підкладки МПШ А (верхній ряд) без додаткового шару методом магнетронного напилення, та модифікований тип підкладки МПШ Б (нижній ряд), визначених за СЕМ знімками завдяки контрасту між металевим компонентом та підкладкою. Початкове утворення відокремлених наночастинок Pt (далі про це свідчить дані x-ФЕС, як буде показано нижче) супроводжується їх поступовим злиттям у формі металевих вусів з високою питомою поверхнею. Після складання ПК ці металеві конструкції, ймовірно, частково вбудовуються в мембрану, що сприяє хорошій провідності всього мембранного комплексу. Більш розвинена структура модифікованої поверхні відображається на більш складній поведінці платини.

Зі збільшенням покриття платиною мікроканали в підкладці починають заповнюватися, що призводить до утворення більших металоагломератів зі зниженою активною поверхнею. Цей процес відображено внизу на рис. 3.13 для прикладу підкладки МПШ 2В (відповідні СЕМ зображення для 3 різних товщин Pt).

Від певної кількості (близько 200-250 нм) шар Pt стає настільки товстим, що блокує більшу частину масового транспорту через мембранний комплекс. Пористі або високодисперсні металеві конструкції термодинамічно нестабільні, тому платина має природну схильність до впорядкування та злиття частинок при термічній або електрохімічній активації [71, 81, 82, 84].

Цього слід уникати, якщо низько координовані ділянки поверхні відповідають за високу активність каталізатора. Відомо, наприклад, що наночастинки платини, леговані іншими перехідними металами [111], менш схильні до поверхневої дифузії порівняно з чистим Pt.

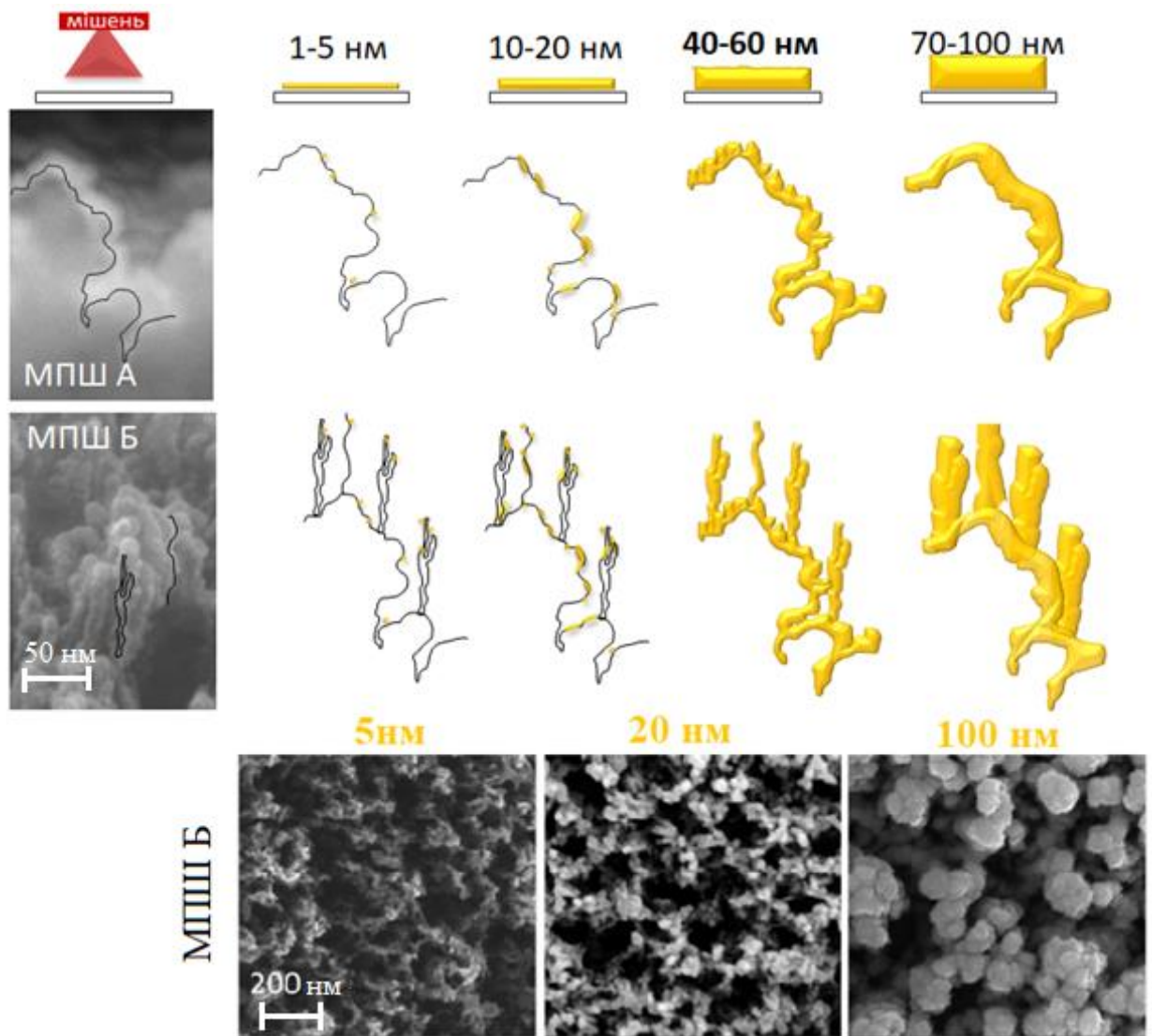


Рисунок 3.13 - СЕМ зображення перерізу МПШ А та Б типів (зліва) та модельне пояснення формування структури каталітичного шару методом магнетронного напилення для різних товщин плівки. Та СЕМ зображення шарів Pt /МПШ2Б з різним вмістом металевого компонента: 8,5 мкг еквівалентно 5 нм Pt, 34 мкг (20 нм Pt), 170 мкг (100 нм Pt).

Використання легуючого компонента може змінити характер розподілу наночастинок на підкладці. Наявність оксидів (таких як церію [83]) та аморфних фаз перехідного металу між частинками сплаву [68, 82] також може запобігти їх агломерації. У нашому випадку така роль стабілізації дисперсії Pt приймається сильно розвиненим шаром вуглецю, що утворюється під час



магнетронного напылення, або більш вірогідно додаванням оксиду церію, завдяки сильній взаємодії металів між двома компонентами [112, 113]. Оксид церію, як видається, надає подвійну функцію, тому він виступає як згаданий стабілізатор [83, 112] та сприяє підвищенню пористості вуглецю шляхом травлення під час підготовки поверхні [114]. Крім того, електронна взаємодія між оксидом церію та платиною [115, 116] може мати позитивний вплив і на реактивність каталітичного матеріалу. В умовах окислення (наприклад, на катодному електроді ПК) оксид церію також здатний інгібувати утворення оксиду Pt, що призводить до підвищення швидкості РВК [117].

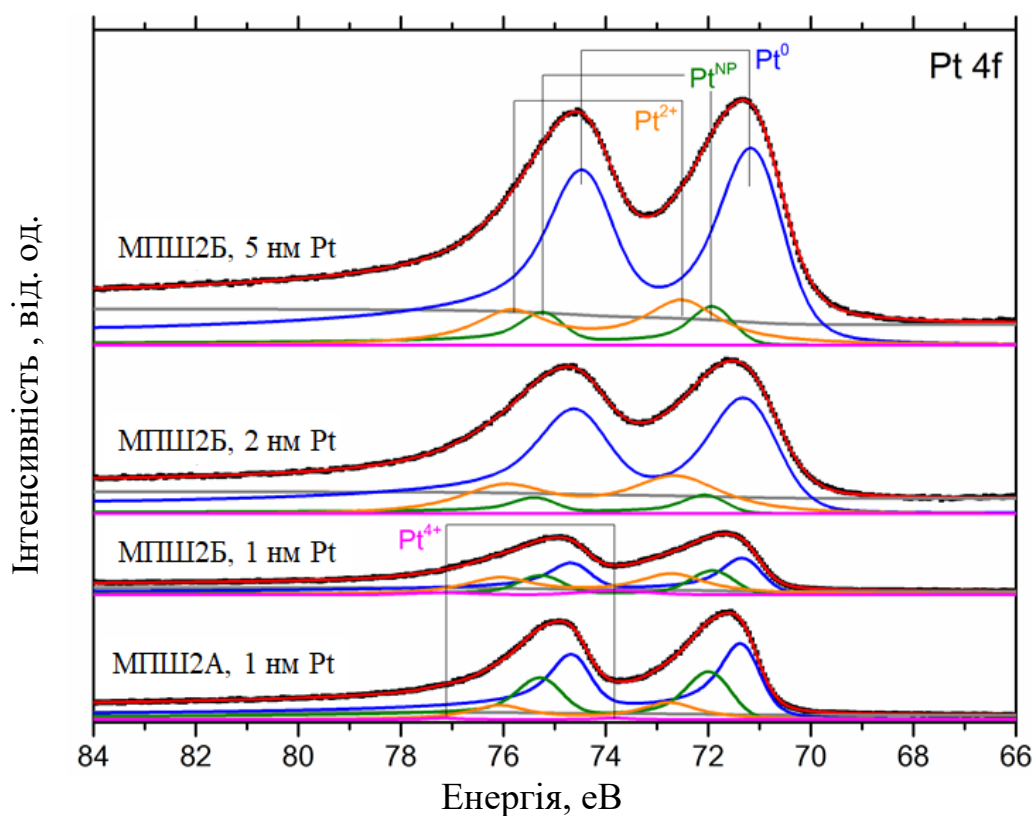


Рисунок 3.14 - Спектри х-ФЕС тонкоплівкових шарів платини: 1 нм (1.7 мкг) Pt на поверхні MnOx/A та платини на поверхні MnOx/C у кількостях 1 нм (1.7 мкг), 2 нм (3.4 мкг), та 5 нм (8.5 мкг). Чорні точки являють собою дані експерименту, та криві ідентифікації (дублети позначені як Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>NP</sup>, Pt<sup>2+</sup> та Pt<sup>4+</sup>)

Хімічний аналіз підготовлених тонкоплівкових електродів, проводився за допомогою х-променевої фотоелектронної спектроскопії. Кількісний вміст та окислювальний стан Pt оцінювали за х-ФЕС, використовуючи джерело збудження Al-K $\alpha$ .

Розшифровку спектрів х-ФЕС здійснювали використовуючи основу Ширлі, розділення енергії між компонентами дублета Pt 4f, фіксувалось на 3,35 eV, а коефіцієнтом взаємної інтенсивності на рівні 3/2. В якості підкладки для зразків для вимірювань методом х-ФЕС використовували пластини кремнію із оксидним шаром Si (100) (0,5 × 0,5 см<sup>2</sup>, товщиною 0,5 мм). Крім платини та вуглецю, в спектрах були присутні кисень та сліди азоту, ймовірно, в результаті перенесення зразка через повітря. Порівняння напиленої платини з еквівалентною товщиною 1 нм на підкладках МПШ 2А та МПШ 2В та трьох різних товщин платини на МПШ 2В показано на рис. 3.14. Можна відзначити, що на всіх субстратах платина виявлена переважно у металевому стані (дублет із складовою 4f<sub>7/2</sub> при 71,1 eV, що відповідає суцільній Pt, позначений Pt<sup>0</sup>). Однак металевий дублет Pt 4f виявляє асиметрію, яка не може бути пояснена простою об'ємною складовою Pt (має асиметричну форму лінії за рахунок збудження пари електрон-дірка), але також потрібно відмітити іншу особливість при більшій енергії зв'язування. Цей дублет при ~ 71,8-71,9 eV (маркований Pt<sup>NP</sup>) характерний для металевих частинок розміром порядку нанометр (електронний розмір-ефект).

Як і можна було очікувати відносні коефіцієнти інтенсивності між величиною спектральної інтенсивності (Pt<sup>0</sup>) та наночастинок (Pt<sup>NP</sup>) помітно вище за найменший розмір Pt, відповідно до наведеної вище моделі зростання. Незважаючи на товщину плівки металу, загальна інтенсивність спектрів Pt 4f на травленому шарі нижча. Припускається, що це ефект, більш розвиненої поверхні субстрату МПШ 2В, в якій платина проникає глибше в матеріал через свої пори, і стає ефективно захищеною для поверхнево-чутливого методу х-ФЕС. Якщо це пояснювати різними режимами росту Pt на будь-якій підкладці,

це можливо призведе до протилежної тенденції, оскільки взаємодія метал-підкладка значно сильніше у випадку з субстратом оксиду церію [83, 113, 118]. Присутність компонента Pt<sup>2+</sup> у всіх зразках при енергії 72,5-72,6 еВ (і в деяких зразках з дуже низьким вмістом Pt пік Pt<sup>2+</sup> прослідковуються при 73,7 еВ) можна віднести до вищезазначеного окислення під час переносу зразків. Утворення поверхневого оксиду платини, що підтверджується появою піку кисню (O 1s) при 531,7 еВ, і відповідає PtO або Pt(OH)<sub>2</sub> [119-121], чітко відрізняється від значення піка кисню у спектрі оксиду церію при 530,0 еВ (спектри не показано). Однак помітно більша кількість Pt в йонному стані спостерігається на зразках МПШ 2В, тобто тих, що містять CeO<sub>y</sub> (див. Рис. 3.14), ймовірно, завдяки посиленому окисленню за рахунок переносу кисню від оксиду церію [83, 116]. Ефективність зразків у якості електродів ПК, що містять КШ з чистої Pt, на всіх вищезазначених підкладках з різними вмістом цього благородного металу, випробовували як електроди ПК з полімерним електролітом (анод чи катод) формуючи мембранний комплекс з еталонним комерційним електродом, кількісний вміст платини якого містив 400 мгPt см<sup>-2</sup> (Alfa Aesar). У всіх випадках МК електролітом було обрано протон-обмінну мембрана Nafion NR-212. Перевірка реакції окислення водню проводилась в реальних умовах ПК, електроди якої складались з експериментальних анодів, виготовлених з вищезазначених зразків, мембрани та комерційних катодів, використовуючи чистий H<sub>2</sub> та O<sub>2</sub>. Наявність еталонного кисневого електроду дозволяє визначити вплив кількісної величини платини на протікання та ефективність саме РОВ. Експериментальні результати такого впливу, що охоплюють різницю у 2 порядки вихідної питомої потужності, представлені на рис. 3.15. Всі точки були отримані з відповідних поляризаційних кривих кожного з перевірених МК.

Для тонкоплівкових електродів максимуми густини потужності ПК знаходяться в межах 3% похибки від напруги і дорівнюють значенням 480 мВ і 450 мВ для водневого та кисневого електродів відповідно. Великі значення

до 1,3 Вт см<sup>2</sup> були досягнуті для анодних електродів, що містять каталітично активну платину в межах 2-10 мкг см<sup>-2</sup> на підкладці з модифікованим тефлоновим шаром CeO<sub>y</sub> / CN<sub>x</sub> / C + ФЕП (МПШ 2В).

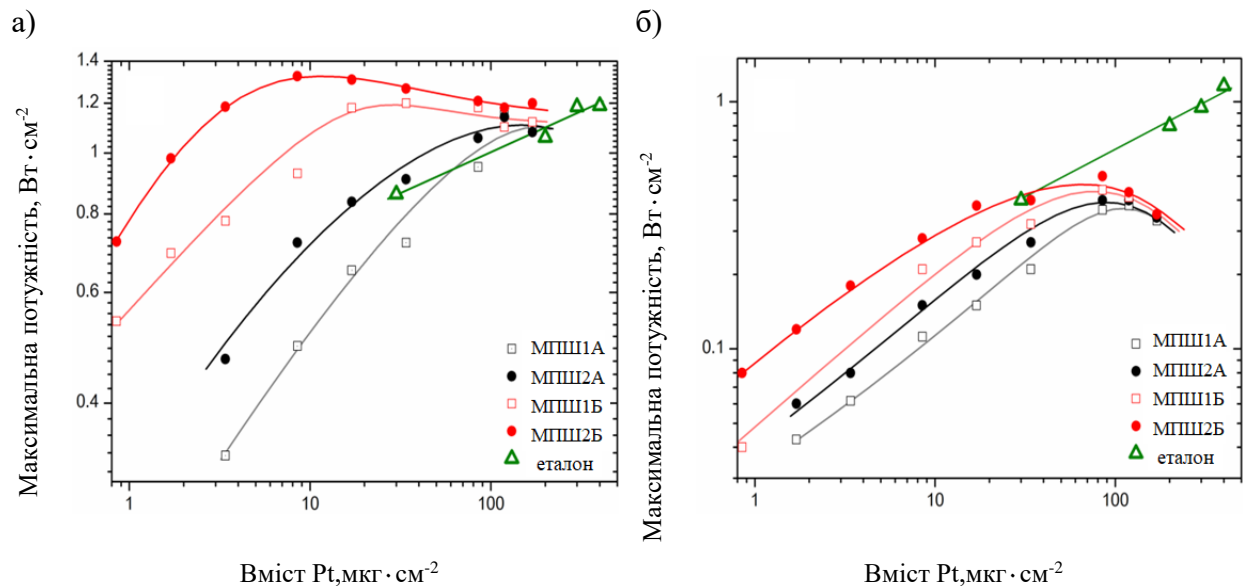


Рисунок 3.15 - Залежність ефективності ПК від кількісного вмісту Pt в структурі анодного (а) та катодного (б) електродів на різних поверхнях МПШ. Паливо Н<sub>2</sub> та окиснювач О<sub>2</sub>. Зеленим (еталон) позначено питому потужність комерційних (порошкових електродів). Суцільні лінії проведені для легшого порівняння.

Це значення навіть перевищує питому потужність стандартних комерційних Pt / C анодів (зелені символи на рис. 2.16 а), у тому числі з високим вмістом платини (400 мкг см<sup>-2</sup>). Експериментальні водневі електроди та еталонні мають близькі потужності при кількісному вмісті платинового матеріала в тонкоплівкових електродах на рівні 100 мкг см<sup>-2</sup>, коли експериментальні криві сходяться до однакових значень для всіх типів субстратів з подальшим незначним зменшенням вихідної потужності, коли кількість Pt збільшується, з часом досягаючи базового значення комерційного анода поблизу позначки 200 мкг см<sup>-2</sup>.

Аналогічний експеримент з різними поверхнями та варіюванням кількості платини в КШ для кисневих електродів, отриманих методом магнетронного напилення, проводили для дослідження протікання РВК. Анод в даному випадку був комерційним Pt/C (400 мкгPt см<sup>-2</sup>). Найкращі показники (> 0,4 Вт см<sup>2</sup>) ПК з експериментальним катодом отримали для КШ на поверхні МПШ 2Б з кількісним вмістом платини в межах 30-150 мкг см<sup>-2</sup>, з максимумом питомої потужності 0,54 Вт см<sup>-2</sup>, при 85 мкг см<sup>-2</sup>. Незалежно від типу МПШ, було встановлено, що кількість Pt приблизно у 100 мкг см<sup>-2</sup> відповідної плівки каталітичного матеріалу є граничним значенням ефективного нанесення КШ методом магнетронного напилення.

Подальше збільшення вмісту Pt призводить до абсолютного зниження вихідної потужності ПК. Ймовірно, цей результат поєднує: 1) обмеження реакції, що збільшується, оскільки мікропори підкладки заповнюються більшою кількістю металу та 2) зниження активної поверхні нанокластерів (наногруп) платини при більш товстих (щільніших) покриттях (див. рис. 3.16). Коли ПК з полімерним електролітом перемикається з подачі палива Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub> на режим Н<sub>2</sub>/повітря, потужність зменшується в 2,0 - 2,2 рази при використанні порошкових електродів Pt/C і в 2,8 - 3,0 рази при кисневому електроді з тонкоплівковим каталітичним шаром. Різке зменшення ефективності протікання реакції відновлення кисню, швидше за все, пов'язане з обмеженням транспортування маси кисню до поверхні катодного електроду [122], що, як очікується, більш виражене у випадку більш щільної структури тонкоплівкового електроду. Додатково, причиною може бути частковий блокуючий вплив інших компонентів атмосферного повітря, таких як SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>3</sub> та CO, що, однак, часто призводить до довгострокової деградації КШ [123, 124], зазначимо, що явище деградації не спостерігається в цьому випадку. При порівнянні даних, отриманих з еталонними та експериментальними катодами, маємо невелике розходження, але, наші вимірювання дозволяють припустити, що каталітичний матеріал на поверхні

МПШ 2В, ймовірно, приносить невелику перевагу в реакційній здатності РВК (з точки зору використання металу) порівняно з комерційним в діапазоні вагового вмісту платини нижче 30-50 мкг см<sup>-2</sup>.

На рисунку 3.16 зображено схематичні моделі електродів ПК з полімерним електролітом, які досліджувались в цьому експерименті та їх відповідні СЕМ знімки. Зображення скануючого електронного мікроскопа демонструють поперечні перерізи та відповідні види зверху двох електродів, відображених у режимі вторинних електронів (SE) та обернено-розсіяних електронів (BSE).

Це узгоджується з підвищеною активністю платини в РВК з наявним незначним вмістом оксиду церію на вуглеці, яке декларують автори [83]. З іншого боку, жоден із представлених експериментальних КШ не може досягти ефективного електрохімічного перетворення з комерційними електродами, в умовах коли необхідна велика густина потужності ( $> 0,54$  Вт см<sup>2</sup>), але така потужність в свою чергу приводить до збільшення споживання благородного металу (див. рис. 3.16 б). З певного рівня завантаження металу (близько 100 мкгPt см<sup>-2</sup>) потужність ПК стає майже інваріантною морфологією МПШ, що справедливо як для анода, так і для катода. Це явище добре узгоджується із спостережуваним заповненням пор у поверхні зразків МПШ із збільшенням вмісту каталітичного матеріалу, як обговорювалося вище. Із додаванням більшої кількості металу при магнетронному напиленні важливість початкової структури підкладки зменшується. Дещо більш високе порогове значення для реакції РОВ (анод), ймовірно, пов'язане з більш швидкою дифузіїєю водню через МПШ порівняно з киснем. Основні відмінності між осадженими КШ та комерційними електродами в ПК зображена на рис. 3.16.

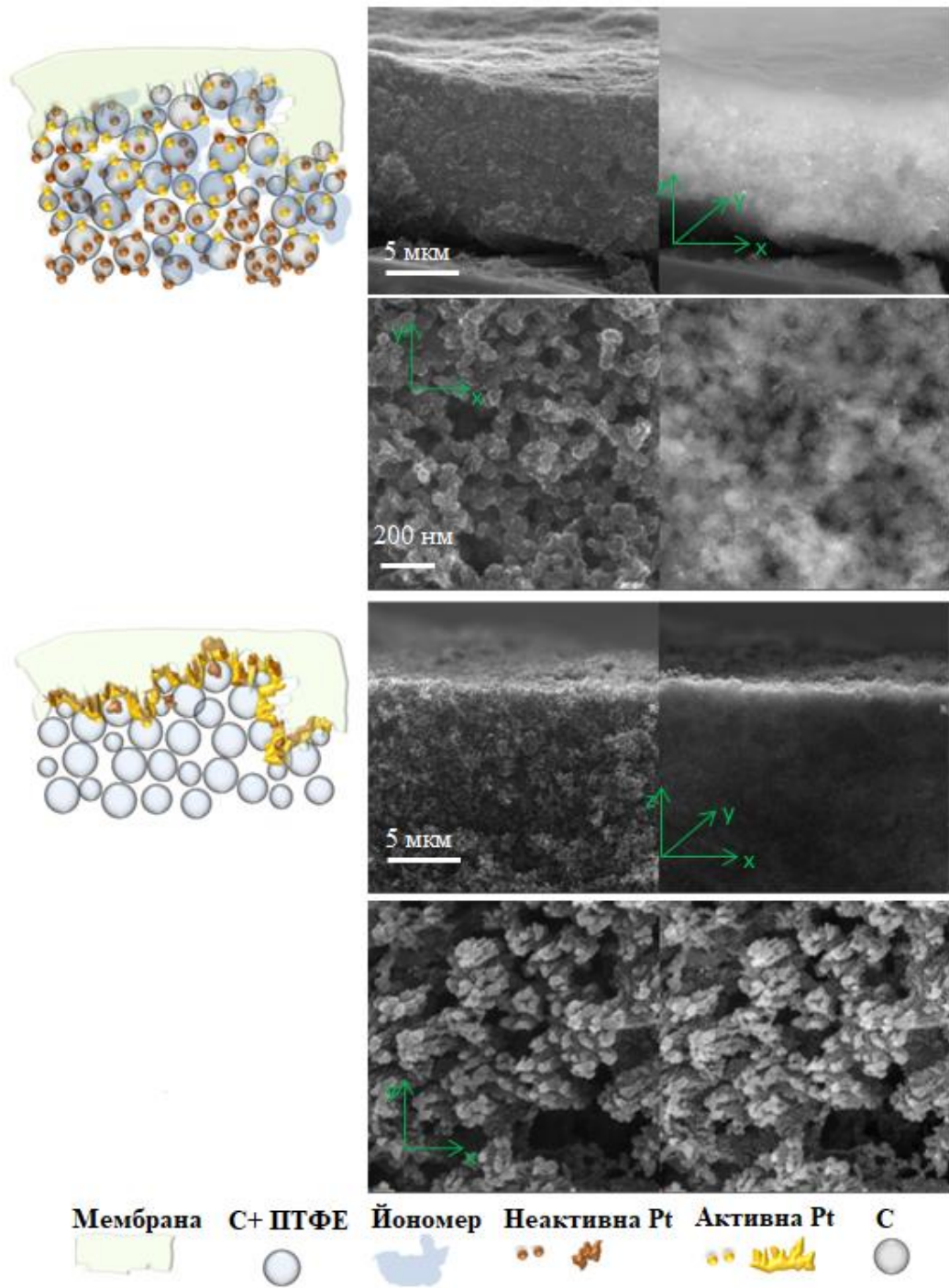


Рисунок 3.16 - Схематична модель (зліва) та відповідні СЕМ зображення (праворуч) двох типів електродів ПК з полімерним електролітом. а) Стандартний комерційний електрод з високим вмістом Pt ( $400 \text{ мкгPt см}^{-2}$ ), б) Тонкоплівковий платиновий електрод,  $5 \text{ нм Pt / МПШ 1Б}$  ( $8,5 \text{ мкгPt см}^{-2}$ ).

Однією з переваг таких каталітичних шарів, отриманих методом магнетронного напилення, є відсутність гідрофільних компонентів типу Nafion [125]. Нижча гідрофільність сприяє дифузії води через матеріал електродів і, таким чином, ставить менші вимоги до зволоження вхідних газів ( $H_2$ ,  $O_2$ ), що часто є головним фактором ефективності або стабільності роботи ПК. Йономер також може частково покривати частинки платини, що унеможлиблює проходження електрохімічної реакції на них [64].

І останнє, але не менш важливе, накопичення високодисперсної платини поблизу поверхні МПШ мембранного комплексу мінімізує ефективні втрати благородного металу через його часткову локалізацію у віддалених районах з високим опором або навіть недоступністю для електронів через відділення деяких Pt / C частинок або їх агрегації з решти КШ [126]. Локалізація Pt у вузькій області в районі поверхні мембрани на відміну від досить однорідного розподілу в межах комерційного каталізатора найкраще видно при порівнянні зображень із знімків, отриманих в режимі обернено-розсіяних електронів (поперечний переріз зразків рис. 3.17.), де металевий компонент виглядає яскравіше, ніж решта матеріалу. Реакційна здатність ПК також може бути підвищена за рахунок зменшення товщини мембрани, що призводить до зниження втрат опору МК, (рис. 1.19.  $\Delta E_{Ohmic}$ ). На рис. 3.17 відображено кількісні значення такого ефекту для комерційних порошкових Pt / C електродів ( $400 \text{ мкгPt см}^2$ ) при різних товщинах мембрани (від 28 до 127 мкм).

Для найтоншої мембрани (NafionXL) проведено порівняння з МК, що містить експериментальний анод, отриманий методом магнетронного напилення із вмістом платини лише  $8,5 \text{ мкгPt см}^2$ , рис. 3.17 (пунктирні лінії). ПК з таким мембранним комплексом здатна забезпечити майже однакову питому потужність, при порівнянні якої з еталонним МК на тій же мембрані, маємо максимальну питому потужність вище  $1,4 \text{ Вт см}^{-2}$ . Але зменшення товщини мембрани має і свої обмеження внаслідок інверсної пропорційності



між товщиною та інтенсивністю проникнення палива (між анодом та катодом), стабільності та здатності витримувати більш високі тиски [127, 128].

Під час роботи ПК з тонкоплівковими КШ (товщиною до 10-20 нм), що осаджені на підкладці типу МПШ-А (МПШ 1А та МПШ 2А), ми виявили значне незворотне зменшення ефективності ПК.

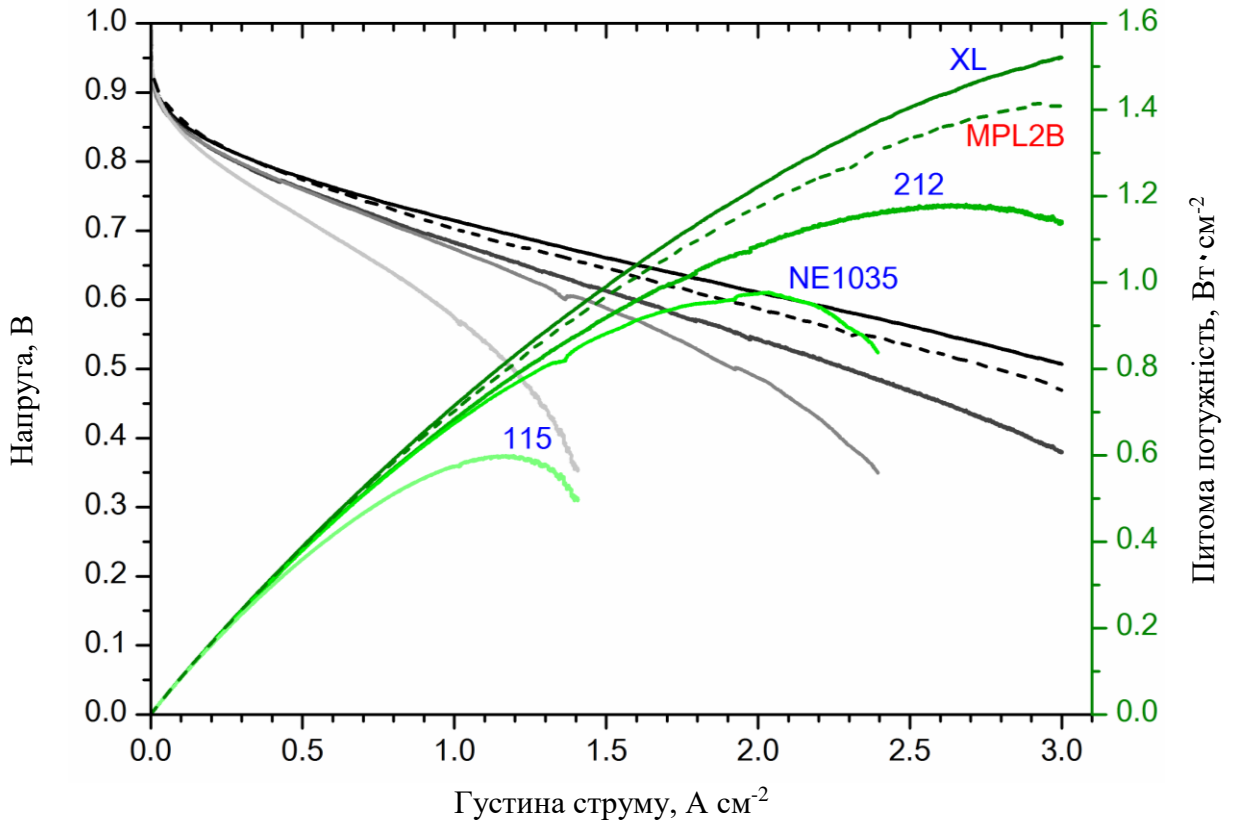


Рисунок 3.17 - Поляризаційні криві (чорний/сірий) та криві питомої потужності (зелений) ПК з полімерним електролітом. Електроди з порошковим КШ складені у МК з різними полімерними мембранами Nafion XL (28 мкм), 212 (51 мкм), NE1035 (89 мкм), та 115 (127 мкм); Пунктирними лініями позначено дані для МК: 5 нм Pt-МПШ 2Б / мембрана XL/ порошковий катод ( $400 \text{ мкг Pt cm}^{-2}$ ).

Стабільне зменшення вихідної питомої потужності з  $0,72$  до  $0,45 \text{ Вт см}^{-2}$  спостерігалось для анода МПШ 2А з платиновим КШ товщиною плівки 5 нм

(8,5 мкг см<sup>-2</sup>) Pt, при вимірюванні в режимі вимірювань напруги 0,5 В протягом 24 годин (див. Рис. 3.18, чорні точки), яке не відбувалось в дослідженнях помітно стабільнішого водневого електрода з тонкоплівковими КШ на підкладках МПШ-Б, що містять проміжний шар CeO<sub>x</sub>-CN<sub>x</sub>. Хоча деякі коливання потужності можна побачити протягом експерименту із анодом МПШ 2Б з 2 нм (3,4 мг см<sup>2</sup>) Pt (рис. 3.18, червоні точки), основна тенденція залишається майже сталою. Такі коливання, як виявиться пізніше, пов'язані з чутливістю електродного комплексу ПК до зволоження поступаючого палива. Оскільки в структурі експериментальних тонкоплівкових електродів не використовується йономерний компонент, ступінь зволоження палива рекомендуємо знизити, оскільки при високих питомих потужностях в процесі електрохімічного перетворення, утвореної кількості води буде достатньо для зволоження самої мембрани (самозволоження).

Дуже схожа поведінка спостерігається з комерційним анодом до тих пір, поки кількісний вміст платини в КШ залишається високим. На рисунку 3.18 відображено залежність питомої потужності від часу для комерційних порошкових каталізаторів, що містять 400 мг см<sup>-2</sup> (суцільні зелені символи) та 30 мг см<sup>-2</sup> (відкриті зелені символи) платини. В останньому випадку максимум ефективності комірки падає досить швидко, але й присутні величезні тимчасові коливання, в деяких точках опускаючись майже до нульової потужності.

Деградацію вуглецю внаслідок хімічної корозії ми визначили як основну причину деградації КШ. Для кращої характеристики та кількісної оцінки виснаження вуглецевого носія в електрохімічному середовищі ПК були проведені мас-спектрометричні дослідження. Корозію каталітично-вуглецевого шару визначали в залежності від напруги в комірниці, вихідні сполуки з кисневого та водневого електродів аналізували за допомогою квадрупольного мас-спектрометра при одночасній реєстрації електричних характеристик ПК. Створена методика он-лайн досліджень детально описана

в главі 4 [129]. Режим роботи паливних комірок може перемикаватися між звичайним режимом видобутку електроенергії (нормальна робота паливної комірки) та режимом електролізу (утворення водню та кисню з води).

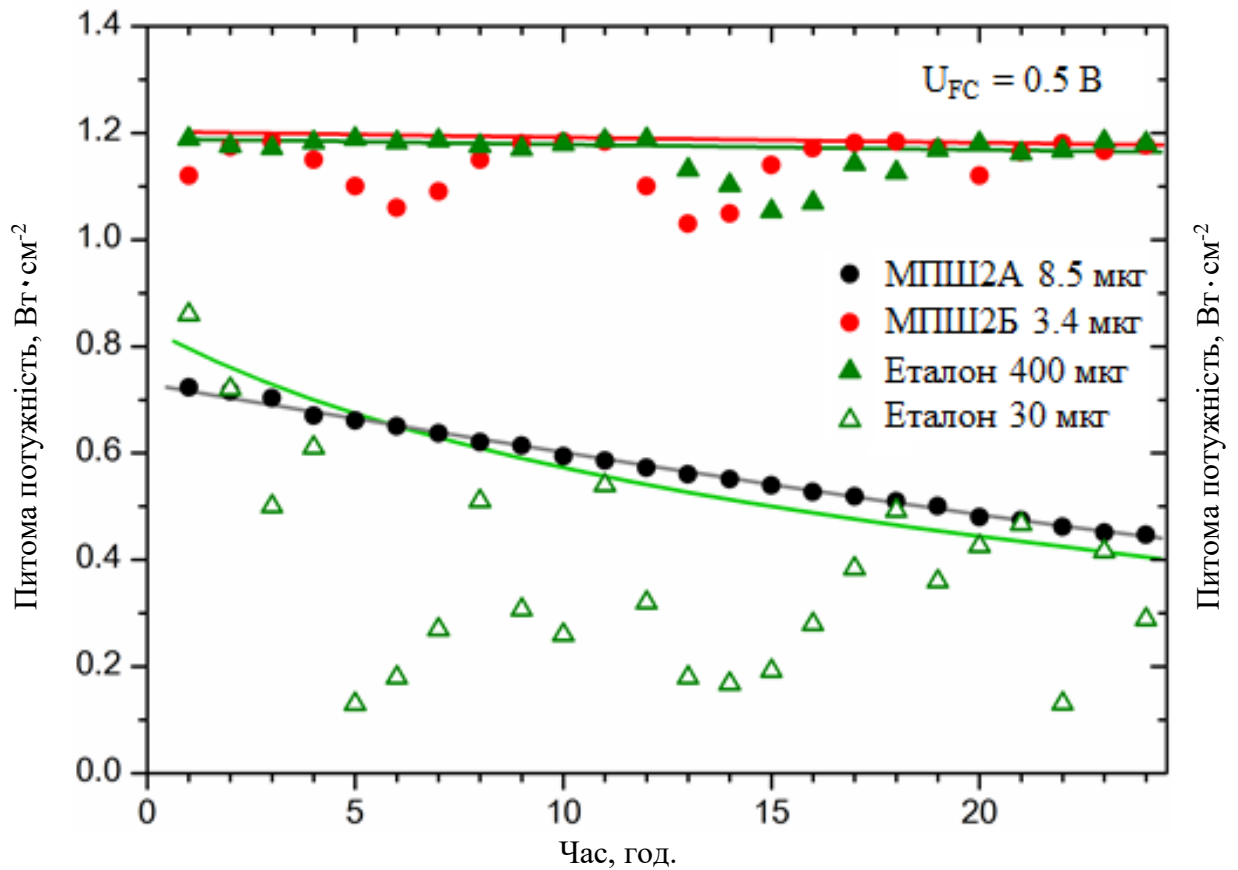


Рисунок 3.18 - Залежність питомої потужності ПК з полімерним електролітом від часу для водневих електродів: 8.5 мкг Pt см<sup>-2</sup> / МПШ 2А (чорні точки), 3.4 мкг Pt см<sup>-2</sup> / МПШ 2Б (червоні точки), порошковий еталонний 400 мкг Pt см<sup>-2</sup> (зелені трикутники), порошковий 30 мкг Pt см<sup>-2</sup> (відкриті символи). Паливо Н<sub>2</sub>, окиснювач О<sub>2</sub>, та постійна напруга 0.5 В для МК. Суцільні лінії проведені як орієнтир, для зазначенням максимального рівня експериментальних даних.

Ця концепція є основою УРПК, які є оптимізованими для забезпечення достатньої ефективності в обох напрямках. У водневих протон-обмінних ПК,

електролітичний процес розщеплює молекулу води на молекулу кисню та два протони, які транспортуються через мембрану та рекомбінують до молекули водню на катоді, споживаючи при цьому два електрона, які потрібно подавати із зовнішнього джерела. Однак наявність окисного середовища та відносно висока зовнішня напруга можуть призвести до інших побічних реакцій, потенційно залучаючи компоненти пристрою. Зокрема, вуглець, який зазвичай використовується як матеріал для електродів, газодифузійний шар та носій каталітичного матеріала, виявляється схильним до електроокислення. В деяких випадках ми виявили втрату працездатності паливної комірки через виснаження каталітичного матеріалу за рахунок окислювального видалення вуглецю навіть при нормальній роботі паливної комірки при більшій щільності струму. Ми проаналізували опір плівки аморфного вуглецю (a-C) і нітриду вуглецю (CN<sub>x</sub>) товщиною 200 нм отриманих методом магнетронного напилення, покритих наночастинками Pt (середня розмір 10 нм) на реакцію окисного травлення в режимі електролізу. Каталітичні матеріали були нанесені безпосередньо на протон-обмінну мембрану Nafion з обох електродів паливної комірки. Результати, отримані на електролізному аноді водневої паливної комірки для обох типів каталітичних шарів, представлені на рисунку 3.19.

Температура водневої паливної комірки та системи зволоження палива на катоді і аноді становила 343 К. Напруга оберненої паливної комірки зростала поетапно від 0,5 до 2,5В, з одночасною реєстрацією електричного струму та сигналів мас-спектрометра необхідних мас. Для аналізу поведінки досліджуваних зразків був використаний пік 44 а.о.м. (CO<sub>2</sub>), оскільки не було виявлено помітних змін інших газоподібних продуктів, що містять вуглець (таких як CO або вуглеводні).

Молекулярний потік CO<sub>2</sub> може бути визначений за сигналом квадрупольного мас-спектрометра 44 а.о.м і перетворений на кількість атомів вуглецю, видалених за одиницю часу.

Використовуючи гексагонально розташований шар вуглецю як репрезентативну структуру вуглецю, атомна щільність швидкості травлення може бути виражена у вигляді моношарів вуглецю в секунду ( $\text{МШ с}^{-1}$ ), як на рис.3.19.

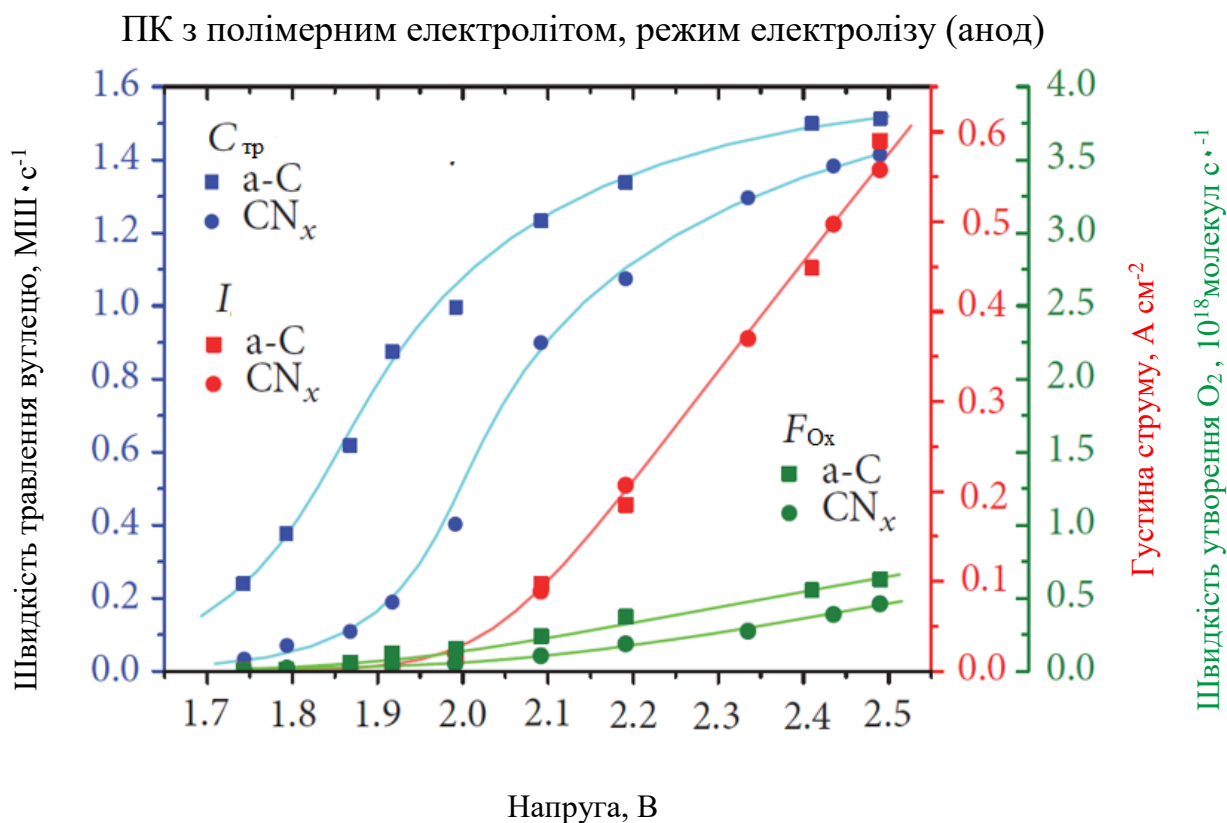


Рисунок 3.19 - Залежність швидкості травлення вуглецю на аноді ПК з полімерним електролітом ( $C_{\text{тр}}$ , синій), густини струму ( $I$ , червоний) та швидкості утворення кисню ( $F_{\text{O}_2}$ , зелений) водневої паливної комірки від його потенціалу для платинового каталізатора на аморфному вуглеці (позначено: квадрат) та нітриді вуглецю (позначено: коло).

Для уявлення, в якій мірі цей процес впливає на термін експлуатації паливного елемента, наш 200-нм каталітичний шар Pt / аС повністю відреагує після приблизно 10 хвилин при потенціалі паливної комірки 2В (якщо припустити об'ємну щільність, близьку до графітної структури). Як видно на

рис. 3.20, при потенціалі 1,9 В і вище, щільність струму прямо пропорційна зовнішній напрузі комірки і слідує абсолютно тій же кривій незалежно від матеріалу носія для каталізатора. Кількість кисню, що виділяється в результаті електролітичного процесу на аноді (зелені точки на рис, обчислені за піком 32-маси.), також пропорційна у всій лінійній області.

Із залежності струму на поверхні зразків а-С і CN<sub>x</sub> можна виділити різну поведінку травлення вуглецю; нітрид вуглецю стійкий до корозії в діапазоні напруг до 1,7 В і забезпечує до п'ятикратного збільшення питомого опору проти електроокислення (при потенціалах до 1,9 В) порівняно з чистим вуглецем.

Залежність напруги швидкості травлення вуглецю обох матеріалів нелінійна і не масштабується із густиною струму, особливо при вищих потенціалах, де, здається, наближається до значення насичення. Припускаємо, що це може бути пов'язано з явищами дифузії при видаленні утвореного СО<sub>2</sub> з поруватого матеріалу каталітично-активного матеріалу.

Аналогічне дослідження стійкості матеріалу було проведено для кисневих електродів. Шар вуглецю або CN<sub>x</sub> структури товщиною 200 нм, покритий наночастинками Pt, еквівалентними середній товщині 10 нм (вміст металевого компоненті 17 мкг см<sup>-2</sup>) були нанесені безпосередньо на мембрану Nafion NR-212. Рівень травлення вуглецю, що міститься в КШ катодного електроду, визначався з кількості утвореного вуглекислого газу, відповідаючи значенню вимірюваного струму. Окисно-відновні реакції протікали при температурі 70 ° С в режимі ПК та електролізної ПК (із зовнішнім джерелом напруги). Результати представлені на рис. 3.20.

Наявність деградації аморфної структури на кисневому електроді в межах робочого потенціалу ПК (0,5 -1В), так як і у випадку водневого електроду в межах робочого потенціалу (0,75-1В) експериментально підтверджує хімічну корозію вуглецевого субстрату при електрохімічному

перетворенні, якою зазвичай нехтують (рис 3.20 а, б). Що особливо буде впливати при роботі ПК з високим значенням густинами струму.

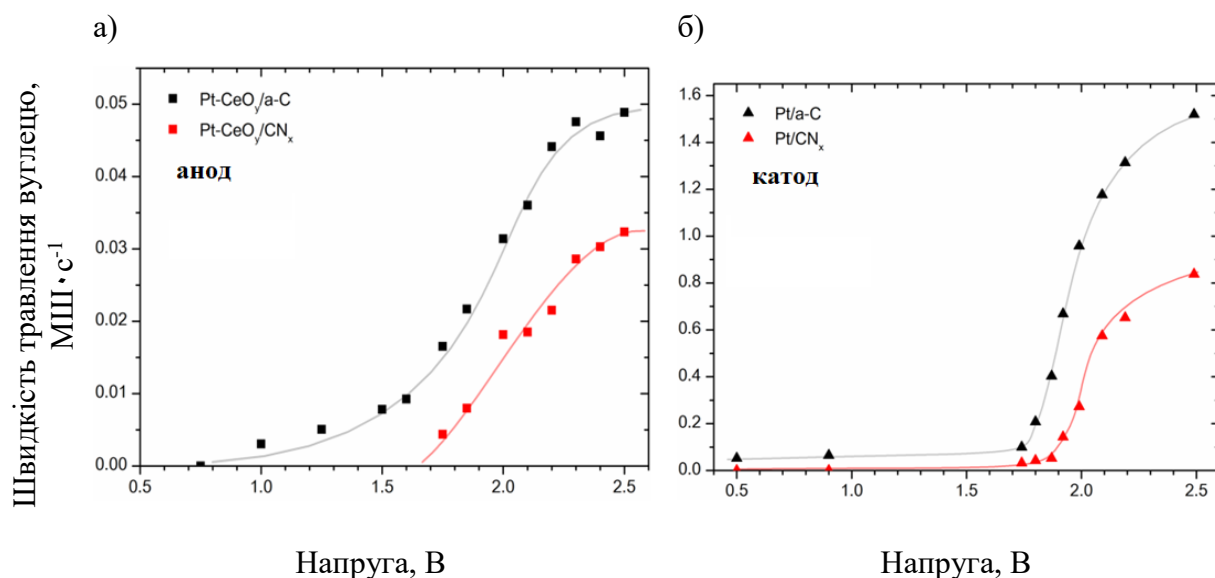


Рисунок 3.20 - Залежність швидкості травлення вуглецю на анодному а) та катодному б) електродах ПК від робочого потенціалу для КШ Pt-CeO<sub>x</sub> та Pt, на шарі –носії з аморфний вуглецю (чорний) та нітрид вуглецю (червоний). У всіх випадках каталізатори містили еквівалент 10 нм Pt (17 мкг см<sup>-2</sup>).

Травлення вуглецю на водневій стороні ПК майже на 2 порядки менше за інтенсивність, ніж на протилежній стороні передбачається, що це відбувається через реакцію з проникнення кисню через мембрану [130]. Тоді як, і анод і катод на основі нітриду вуглецю забезпечує більш високу стабільність протягом електрохімічного травлення вуглецю порівняно із звичайним аморфним вуглецем.

Для експериментальної перевірки електрохімічної стійкості підкладки типу МПШ-Б в реальних умовах ПК з полімерним електролітом були створені мембранні комплекси, побудовані на комбінації стандартного Pt / C електрода (400 мкг Pt см<sup>-2</sup>) та ультратонкого електрода з каталітичним шаром Pt на CeO<sub>x</sub>

/ CNx / C + ФЕП (МПШ 2Б). Вимірювання проводились протягом 48-годинного тесту на стабільність електрохімічного перетворення в умовах довгої експлуатації, імітованих імпульсним режимом напруги 30 хв режим розімкненого кола, 30 хв при постійній густині струмі 400 мА см<sup>-2</sup>. Густину струму було обрано таким чином, аби вона потрапляла у діапазон вольт-амперних характеристики досліджуваних МК. Вимірювання проводилися для наших тонкоплівкових каталізаторів як на анодному, так і на катодному електродах ПК з полімерним електролітом. Жоден зразок МК не виявив суттєвих втрат енергоефективності (тобто їх не було виявлено в межах малих коливань, які залежні від інтенсивності зволоженні мембранного комплексу, величина таких коливань становить не більше 3-5%).

Для окремих МК (з незначним вмістом каталітичного матеріала на шарі-носії МПШ 2Б) були проведені більш довгострокові випробування на стабільність протягом 450-годин із застосуванням тієї ж методики випробувань, що і вище. Проведений аналіз визначив вражаючу стабільність для водневого електрода з КШ на основі чистої платини, вміст платини 8,5 мкг см<sup>-2</sup>.

На підставі вищезазначених результатів було виявлено оптимальну кількість каталітично активної платини, які вирівнюють реакційну здатність процесів ПК на одиницю платини (мкг см<sup>-2</sup>) і для водневого електроду достатня кількість платини на поверхні CeOy / CNx / C +ФЕП (МПШ 2Б) становить 1,7 мкг Pt на см<sup>2</sup>, а для кисневого електроду, для забезпечення РВК на рівні питомої потужності ПК 0,45 Вт см<sup>-2</sup>, кількість платини в КШ становить не менше 34 мкг Pt на см<sup>2</sup>.

Така збалансована система дає загальну потужність в 0,44 Вт см<sup>-2</sup> із загальним вмістом благородних металів 35,7 мкг см<sup>-2</sup>, тобто 12,3 кВт на г Pt (рис. 3.21). Оскільки реакція на кисневому електроді - це процес обмеження швидкості реакції в нашому МК [65, 84, 85], будь-яке збільшення активності



анодних процесів шляхом додавання більшої кількості платини не впливає на загальну ефективність ПК.

І якщо, навпаки, абсолютна питома потужність ПК – це головна мета, в такому випадку КШ з чистої платини необхідно збільшити, хоча кількість активного матеріалу збільшується не суттєво, а оптимальна комбінація для МК з тонкоплівковим каталітичним шаром становить 1,7-5 мкг Pt см<sup>-2</sup> (анод) та 50-70 мкг Pt см<sup>-2</sup> (катод), що забезпечує кращу питому потужність, ніж зазначений вище МК, і досягає величини у 0,53 Вт см<sup>-2</sup>. Вище значення питомої потужності досягається з водневим електродом, вміст каталітичного матеріалу якого становить близько 10 мкг Pt см<sup>-2</sup> (рис. 3.18) при формуванні МК з традиційним катодом, де присутня значно більша кількість платини. Зазначимо, що використання КШ з тонкоплівкової платини лише на водневому електроді дозволяє знизити вплив  $\Delta E_{\text{Ohmic}}$  (рис. 1.5) та одночасно отримати вищу величину питомої потужності (рис. 3.16 а). Такий ефект пояснюється відсутністю йономерного компонента в КШ. З іншого боку, у випадку низьких або помірних вимог до вихідної потужності, що не перевищує 0,45-0,5 А см<sup>-2</sup>, ефективність процесів на тонкоплівкових електродах ПК з полімерним електролітом практично не залежить від кількісного вмісту Pt в межах значень напруги 0,7-1В, та істотно залежить від кількості платини на кисневому електроді при більш низьких напругах рис. 3.21.

Використовуючи дану методику, вміст благородного металу в МК паливного елемента може бути значно зменшений у порівнянні зі звичайними порошковими матеріалами Pt / С без втрати вихідних показників або довгострокової стабільності ПК в цілому. Крім того, наші наступні результати показують [85], що використання платини може бути додатково покращено спільним напиленням Pt і С, що дає перспективи для подальших досліджень (параграф 3.2.4).

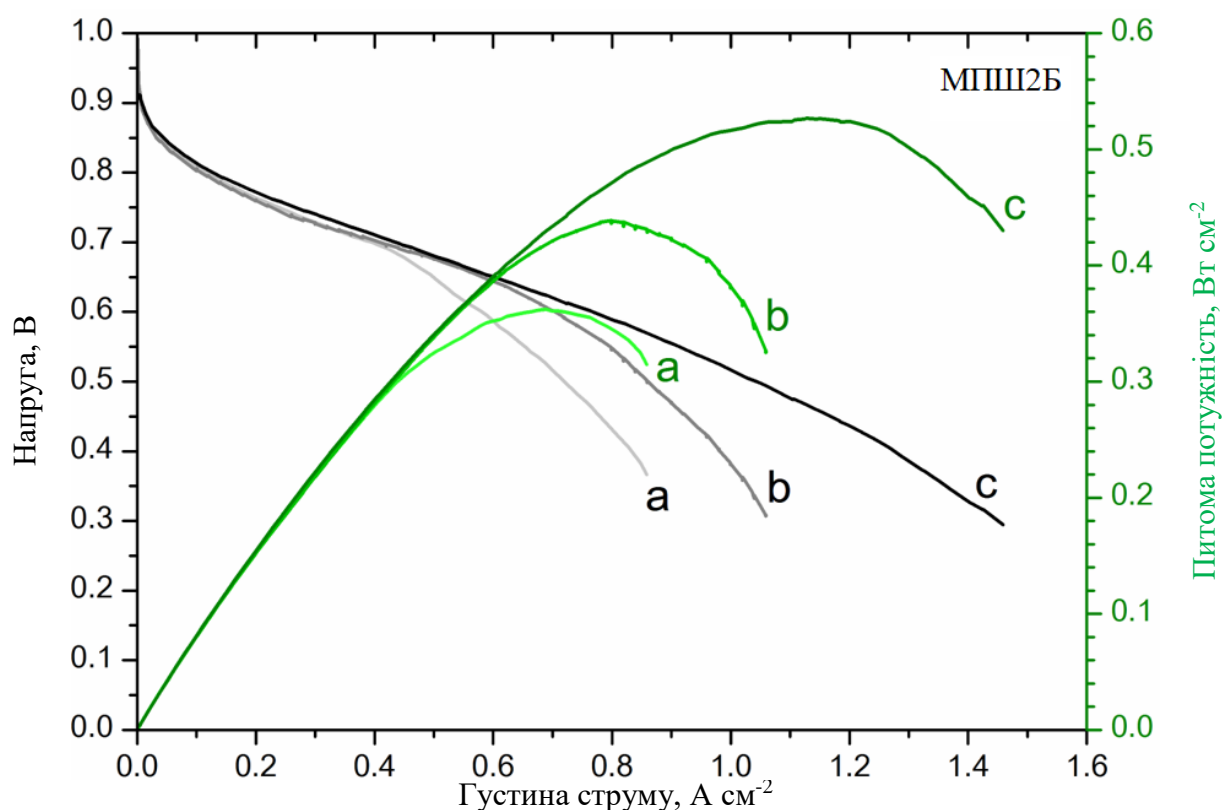


Рисунок 3.21 - Криві поляризації (виділено чорним та сірим кольором) та густина потужності (виділено зеленим кольором) ПК з полімерним електролітом МК з тонкоплівком електродами (Pt / МПШ 2Б) з різним вмістом каталітично активної платини, сформованої методом магнетронного напилення: а)  $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$  (анод) +  $8,5 \text{ мкг см}^{-2}$  (катод), б)  $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$  (анод) +  $34 \text{ мкг см}^{-2}$  (катод), і в)  $3,4 \text{ мкг см}^{-2}$  +  $51 \text{ мкг см}^{-2}$ .

### 3.2.3. Стабільність анодних процесів ПК з наднизьким вмістом платини $1,7\text{-}8,5 \text{ мкг см}^{-2}$

Дана частині визначається стабільність протікання реакції окислення водню на анодному електроді ПК з полімерним електролітом. Водневий електрод сформовано за допомогою тонкоплівкового КШ на основі високо дисперсної платини (попередній розділ), нанесеної на високопористий складний гідрофобний мікропоруватий шар (МПШ 2Б). Травлення

гідрофобного та легованого азотом вуглецевого субстрату в кисневій плазмі та одночасне осадження оксиду церію застосовували для збільшення активної поверхні та електрохімічної активності нанорозмірної платини [133].

Незважаючи на суттєвий розвиток електродів без благородних металів [134-138], каталізатори на основі Pt як і раніше залишаються найбільш пристосованими для ПК з полімерним електролітом. Наше дослідження відповідає іншій стратегії яка полягає у отриманні даних з мінімально необхідної кількості каталітично активної (дисперсної) системи КШ з високою реакційною здатністю процесів ПК, що може розглядатись як розробка матеріалів з майже незначною кількістю високодисперсних частинок благородного металу [139-142], вимогою яких є досягнення промислових вимог використання ПК. Виходячи з різної кінетики реакцій РОВ та РВК, вчені допускають зниження вагового вмісту платини до рекомендованих  $25 + 100$  мкг см<sup>-2</sup> або навіть на порядок нижче [143, 144] на анодному електроді. Для катодної сторони ПК (РВК) завдання стає дещо складнішим [141, 142, 145].

Однак визнано, що зменшення кількості активного металу часто негативно впливає на довговічність таких систем, що є одним з ключових факторів практичної зручності використання ПК. Наприклад, цільові показники довговічності Міністерство енергетики США для стаціонарних та транспортних паливних елементів є відповідно 40000 годин та 5000 годин при реальних умовах експлуатації [146, 147]. У найвибагливіших сферах застосування реалістичні умови експлуатації включають наявність домішок у паливі та повітрі, пуск та зупинка, замерзання та відтавання, зміни вологості та напруги, що призводить до задач хімічної та механічної стійкості системи ПК, матеріалів та компонентів. Поточні дослідження та розробки в цій галузі зосереджені, окрім інших питань, на розумінні механізмів деградації ПК та розробці матеріалів та стратегій, що їх полегшують [146].

Як було згадано раніше ми досліджуємо ефективні ультратонкі платинові КШ для РОВ, підготовлені методом магнетронного напилення [143]. Ряд застосувань магнетронного напилення вже продемонстрував універсальність та зручність цього способу приготування, особливо при досягненні низьких кількостей каталітичного матеріалу. Однак у більшості розглянутих на даний час ПК з полімерним електролітом кількісний вміст Pt в анодних електродах, які декларують як придатні до використання, знаходяться в межах 0,2-0,5 мг см<sup>-2</sup>. І наразі жодних випробувань на довговічність в умовах важких експлуатаційних умов для анодів з надзвичайно низьким вмістом платини (мкг см<sup>-2</sup>) не були представлені, а отже ефективність окиснення водню в системі ПК з часом стає під питанням.

### **3.2.3.1. Технологічні особливості створення КШ з низьким вмістом каталітично активного матеріала.**

Базові шари вуглецю легованого азотом (CN<sub>x</sub>) осаджували за допомогою магнетронного напилення (глава 2) з вуглецевої мішені (Goodfellow, діаметр 2 дюйма, товщина 1 мм) на підкладки ГДШ в чистому азоті (4 Па). Для цього була використана комерційна система напилення MED020 (BAL-TEC). Платинові плівки готували за допомогою магнетронного напилення постійним струмом в тій же системі напилення з використанням платинової мішені (Goodfellow, діаметр 2 дюйма, товщина 1 мм). Осадження проводили в чистому аргоні (1 Па). У всіх випадках струм розряду постійного струму становив 20 мА при напрузі розряду приблизно 500 В, що призводить до потужності розряду 10 Вт. Для осадження оксиду церію (CeO<sub>x</sub>) застосовували магнетронне напилення із змінним струмом (потужність 17 Вт), за допомогою мішені з оксидом церію (Goodfellow, діаметр 2 дюйма). Технологічний газ являв собою суміш аргону та кисню при загальному тиску 0,4 Па та частковому тиску кисню 1 мПа.

Швидкість осадження для всіх вищевказаних матеріалів визначалася індивідуально з еталонних товщин тонких плівок, нанесених на пласку кремнієву підкладку, товщини плівки вимірювали методом атомної силової мікроскопії (АСМ; Veeco di MultiMode V), що працює в режимі tapping mode з загостреними зондами кремнію (RFESP, Veeco; номінальний радіус кривизни наконечника 8–10 нм).

Процес утворення багатошарового носія МПШ 2Б (рис. 3.12) для отримання високодисперсного КШ з платини, залежить від гомогенності травлення проміжного шару CNx тонкоплівковим шаром оксиду церу. Крайові ефекти осадження цих двох матеріалів вимагають прямого розташування зразка відносно мішені, а гомогенна область напилення складає не більше третини від діаметра мішені. Пристрої для промислового використання на ПК з полімерним електролітом передбачають більшу площу робочої поверхні МК ніж досліджувані зразки розміром 2\*2 см, як правило це МК з робочою площею від 25 см<sup>2</sup> і більше.

Експериментальні зразки МПШ А2, МПШ 2Б розмірами 8\*8см були отримані методом магнетронного напилення з діаметром мішені 10 см. КШ з чистої платини становив еквівалент плівки товщиною 5 нм.

Перевірка на ефективність РОВ в анодному електроді ПК проводилась для окремих зразків розміром 2\*2 см, розташування яких відображено на рисунку 3.22 (Л – ліва сторона, Ц – центральне розташування, К- кутове розташування), СЕМ зображення таких разків МПШ 2А ілюструє рис. 3.23.

З отриманих СЕМ зображень скануючого електронного мікроскопу TESCAN MIRA3 добре видно морфологічні особливості та негомогенність структури. Вимірювання проводили у вторинному електронному режимі з використанням первинних електронів з енергією 30 кеВ.

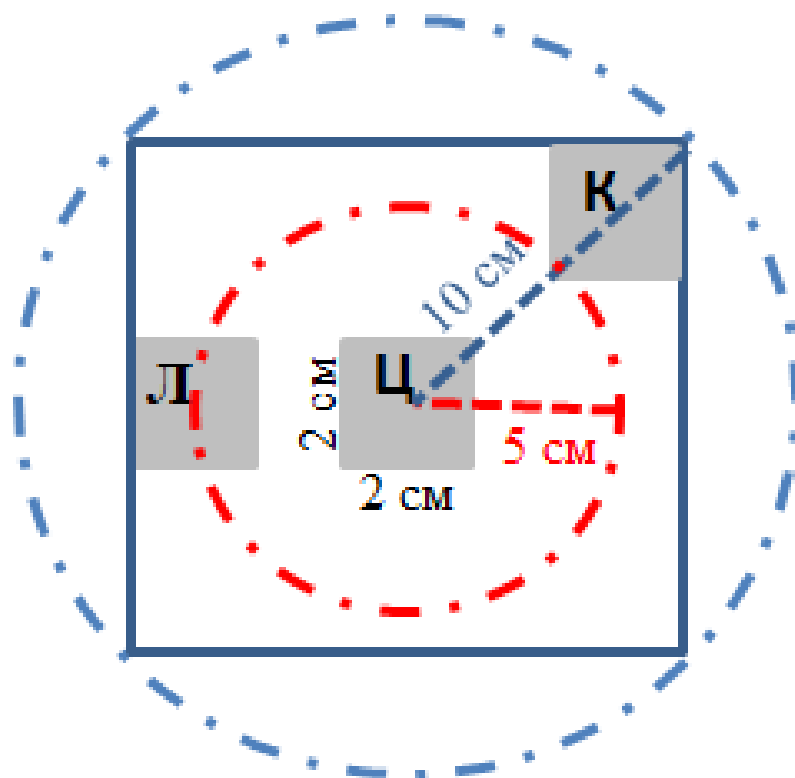


Рисунок 3.22 - Розташування зразків відносно мішені в установці магнетронного напилення.

На перший погляд Лівий та Кутовий зразки слабо відрізняються між собою, а необхідна структура утворюється лише на центральному зразку.

Експериментальні аноди з мембраною Nafion 212 та стандартним комерційним електродом (катод), із вмістом Pt 300 або 400 мкг см<sup>-2</sup> (Fuel Cell Store) формували структуру МК. Робоча температура ПК утримувалася на рівні 70 ° С у всіх вимірюваннях, подача палива та окиснювача H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> або H<sub>2</sub> / повітря із співвідношенням палива до кисню (або повітря) становила 0,4 (або 0,08) відповідно. Чистота водню та кисню (Linde Gas) становила 5,0 та 4,5 відповідно. Основними залишковими компонентами H<sub>2</sub> є N<sub>2</sub> (≤ 5 ppm), H<sub>2</sub>O (≤ 3 ppm), O<sub>2</sub> (≤ 2 ppm), CO<sub>2</sub> (≤ 1 ppm), CO (≤ 1 ppm) та C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (≤ 0,5 ppm). Швидкість потоку для H<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> встановлювали відповідно до базових значень 40 sccm та 30 sccm, і збільшували поступово (за необхідності до 500 sccm) при

більш високих питомих потужностях для усунення умов недостачі палива чи окиснювача. Надлишковий тиск у комірці підтримували на рівні 0,5 бар відносно атмосферного тиску (загального тиску 1,5 бар). Температура ємностей зволоження для  $H_2$  і  $O_2$  трималась в межах 65-70 ° С, якщо не зазначено інше.

а) Л – лівий

б) Ц - центральний

в) К - кутовий

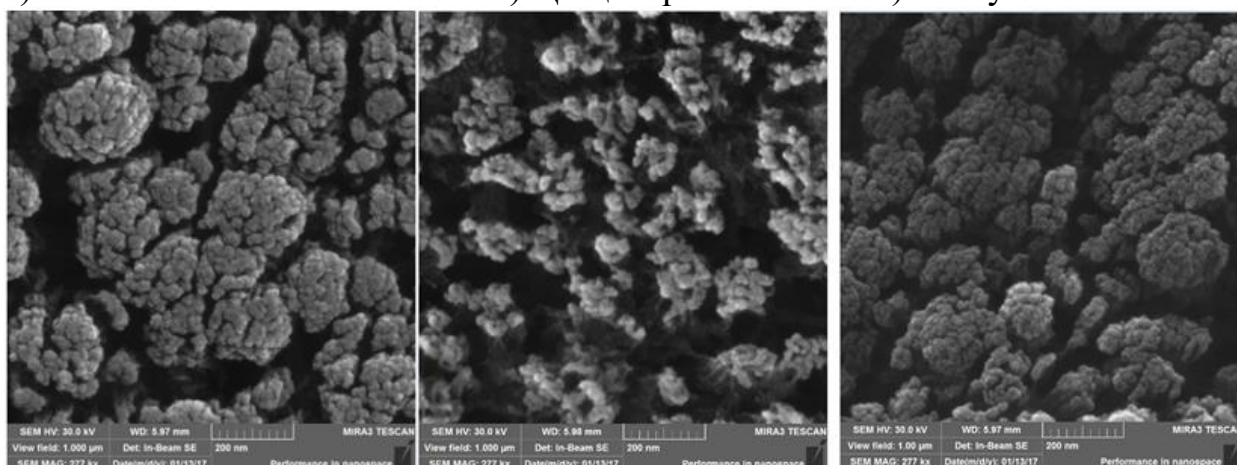


Рисунок 3.23 - СЕМ знімки поверхні МПШ 2А отриманих з різних зон розташування відносно мішені.

Ефект гарячого пресування на ефективність РОВ було перевірено при різних температурах (таблиця 3.3). При створенні КШ методом магнетронного напилення рекомендовано не використовувати гарячий прес (стандартна процедура МК з комерційних порошкових електродів) для виготовлення МК, оскільки КШ з дисперсним каталітичним матеріалом руйнується, що знижує швидкість РОВ на 30-50 відсотків в залежності від температури в процесі гарячого пресування (рис. 3.24).

Відбувається спікання наночастинок каталітичного матеріалу з мембраною знижуючи кількість активних реакційних центрів і як наслідок ефективність протікання саме РОВ обмежує питому потужність ПК навіть за порошкового кисневого катода та значним вмістом каталітичної платини.

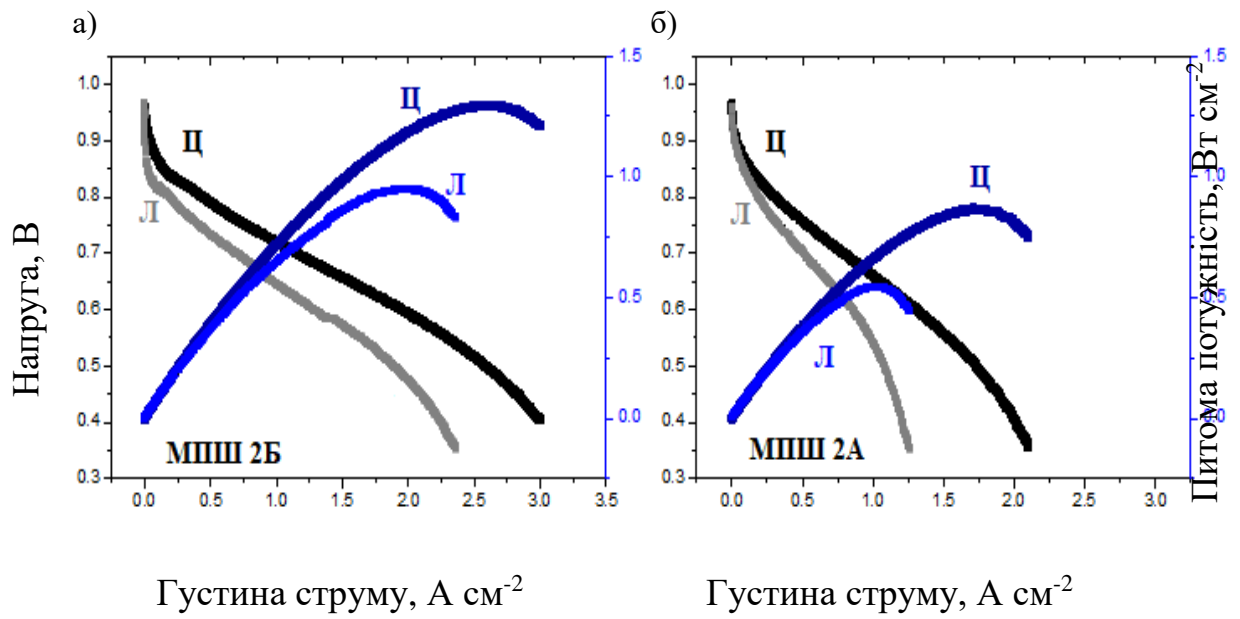


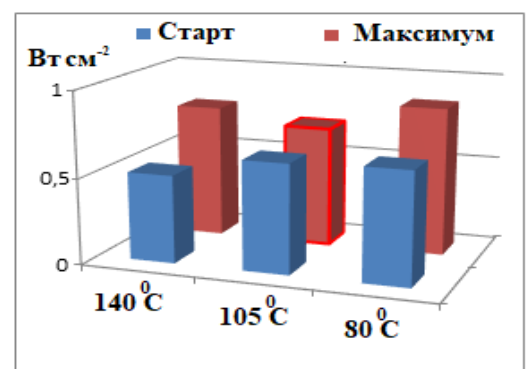
Рисунок 3.24 - Поляризаційні криві анодних електродів ПК: а) 5 нм Pt / МПШ 2Б, б) 5 нм Pt / МПШ 2А для зразків Л та Ц.

За температури гарячого пресування 80 °С ефективність окисно-відновних реакцій з експериментальним анодом відрізняється на початку отриманих залежностей вольт-амперних характеристик.

Таблиця 3.3.

Ефект гарячого пресування на вихідну потому потужність ПК з водневими електродами 5 нм Pt / МПШ 2А

	Початкова питома потужність, Вт см <sup>-2</sup>	Максимальна питома потужність, Вт см <sup>-2</sup>
140 °С	0.513	0.78
105 °С	0.635	0.7
80 °С	0.652	0.86





Зафіксовано початкові втрати питомої потужності, які не відбуваються без застосування гарячого пресування. З часом ефективність відновлюється, але максимальних значень не досягає.

### 3.2.3.2. Стабільність тонкоплівкового КШ

У цій частині роботи ми проводимо дослідження на тривалість та стабільність реакції окислення водню (HOR) на паливному електроді (анод ПК) з вмістом каталітично активної платини на рівні декількох мікрограм на  $\text{cm}^2$ .

Експериментальні зразки утворені на гомогенному шарі МПШ 2Б, на який наносили КШ з чистої платини товщиною від 0,5 нм; 1 нм (рис. 3.25), 2 та 5 нм.

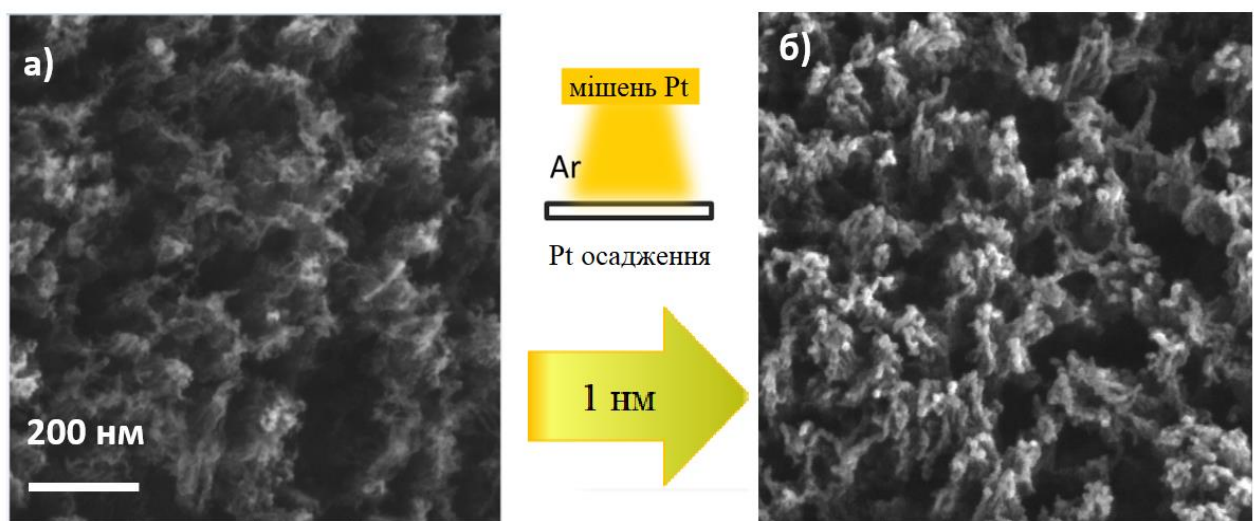


Рисунок 3.25 - СЕМ знімки МПШ 2Б та 1 нм Pt /МПШ 2Б. Зображення представлено з однаковим збільшенням

Поляризаційні криві, що відповідають активності РОВ в ПК з паливом водень та окиснювачем кисень представлені на рисунку 3.27. В якості базового (еталонного) електроду був обраний порошковий електрод Pt / C ( $400 \text{ мкг cm}^{-2}$  Pt, Alfa Aesar). Відповідні товщини КШ дають кількісний вміст благородного металу у  $0,85 - 8,5 \text{ мкг cm}^{-2}$  Pt, електроліт - Nafion 212.

Ці МК досліджувались в ПК, з паливом  $H_2$  та тиском  $O_2$  та тиском 1,5 бар при температурі ПК  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Криві поляризації В-А та питомої потужності, показані на рис. 3.26, забезпечують пряме порівняння початкової поведінки всіх МК.

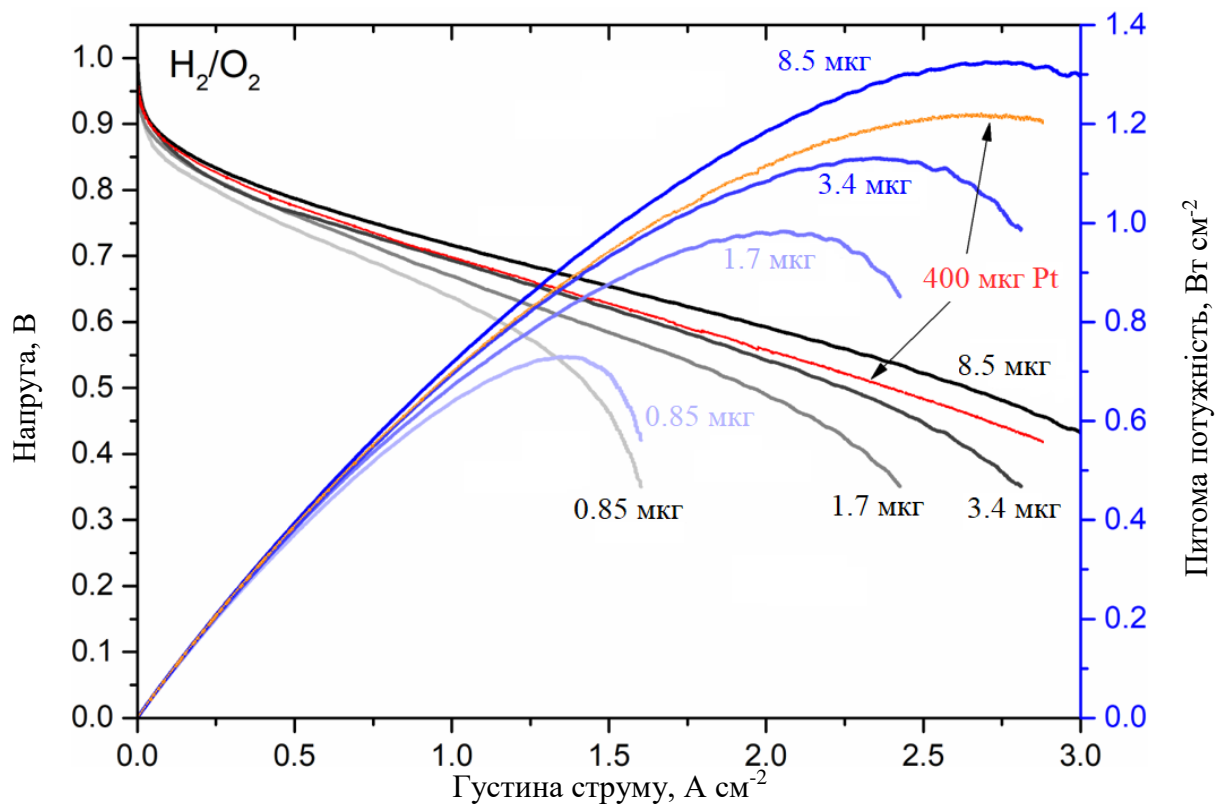


Рисунок 3.26 - Поляризаційні криві водневих електродів ПК з полімерним електролітом (позначено чорним) та криві питомої потужності (позначено синім) Еталонний електрод ( червоний та помаранчевий кольори).

Ефективність ПК суттєво збільшується, коли кількість осадженої (напиленої) Pt на аноді, з навантаженням лише  $8,5\ mg\ cm^{-2}$  Pt, в кінцевому рахунку перевищує щільність потужності, отриману з еталонним значенням Pt / C, і дає максимальну щільність потужності  $1,33\ W\ cm^{-2}$  при  $2,8\ A\ cm^{-2}$ . При більш детальному аналізі можна виявити залежність мінімально необхідного вмісту каталітичної платини при якому протікає окислення водню, а швидкість

анодних процесів досягає значень каталітичної активності традиційного порошкового електрода. Кількість активних центрів в каталітичному шарі 1 нм, достатньо для повторення ефективності проходження РОВ до густини струму на рівні  $1 \text{ А см}^{-2}$ , збільшення дисперсних частинок до 2 нм (1-2 нм в об'ємі КШ) дозволяє досягати ефективності протікання процесу РОВ до  $2 \text{ А см}^{-2}$ . А структурна оптимізація, відсутність йономерного в'язучого компонента, збільшення каталітичних центрів у КШ до 5 нм (1-5 нм) (отже, менший питомий опір) забезпечує перевищення кінетики кращих показників експериментального анода, незважаючи на значно менший вміст благородного металу [143]. З попереднього параграфу вже знаємо, що подальше збільшення вмісту Pt (вище приблизно  $10 \text{ мкг см}^{-2}$ ) у цьому типі МПШ не впливає на ефективність РОВ у МК; відмітимо, що додавання більшої кількості металу призводить до зниження вихідної енергії, через утворення більш суцільного КШ, що пояснюється заповненням пор і зменшенням каталітично активних центрів, і в результаті відбувається зростання омічного опору. Для довготривалих досліджень ПК з наднизьким вмістом платини на аноді застосовували циклічні тести. Ці випробування складаються з серії вмикань / вимикань, коли періоди відкритого кола супроводжуються раптовим переходом на певне значення струму. Спочатку було застосовано стандартний протокол циклічного запуску / зупинки з періодом 60 с (30 с режим розімкненого кола + 30 с при значенні густини струму  $1 \text{ А см}^{-2}$ ), але не було виявлено жодного зниження ефективності експериментальних анодів навіть після більш ніж 100 годин тестів ( $> 6000$  циклів). Наступним кроком була застосована нова схема циклічного циклу з періодом 30 хв у режимі розімкнутого кола та 30 хв при густині струму  $400 \text{ мА см}^{-2}$ , що поєднує вищевказаний стандартний протокол тривалості для каталітичних матеріалів та стандартний протокол випробувань на стабільність мембрани (як правило, безперервний протягом періодів  $> 24$  год). У всіх випадках значення густини струму були вибрані таким чином, щоб вони потрапляли в області

кривих поляризації ВА для досліджуваних ПК. Криву циклічності видно на вставці на рис.3.27, де густина струму та напруга, побудованого для МК з вмістом платини на анодному електроді становить 5 нм ( $8,5 \text{ мкг см}^{-2}$ ) та  $400 \text{ мкг см}^{-2} \text{ Pt / C}$  катодному електроді по відношенню до часу протягом обраного 4-годинного періоду близько 100 год часу циклювань.

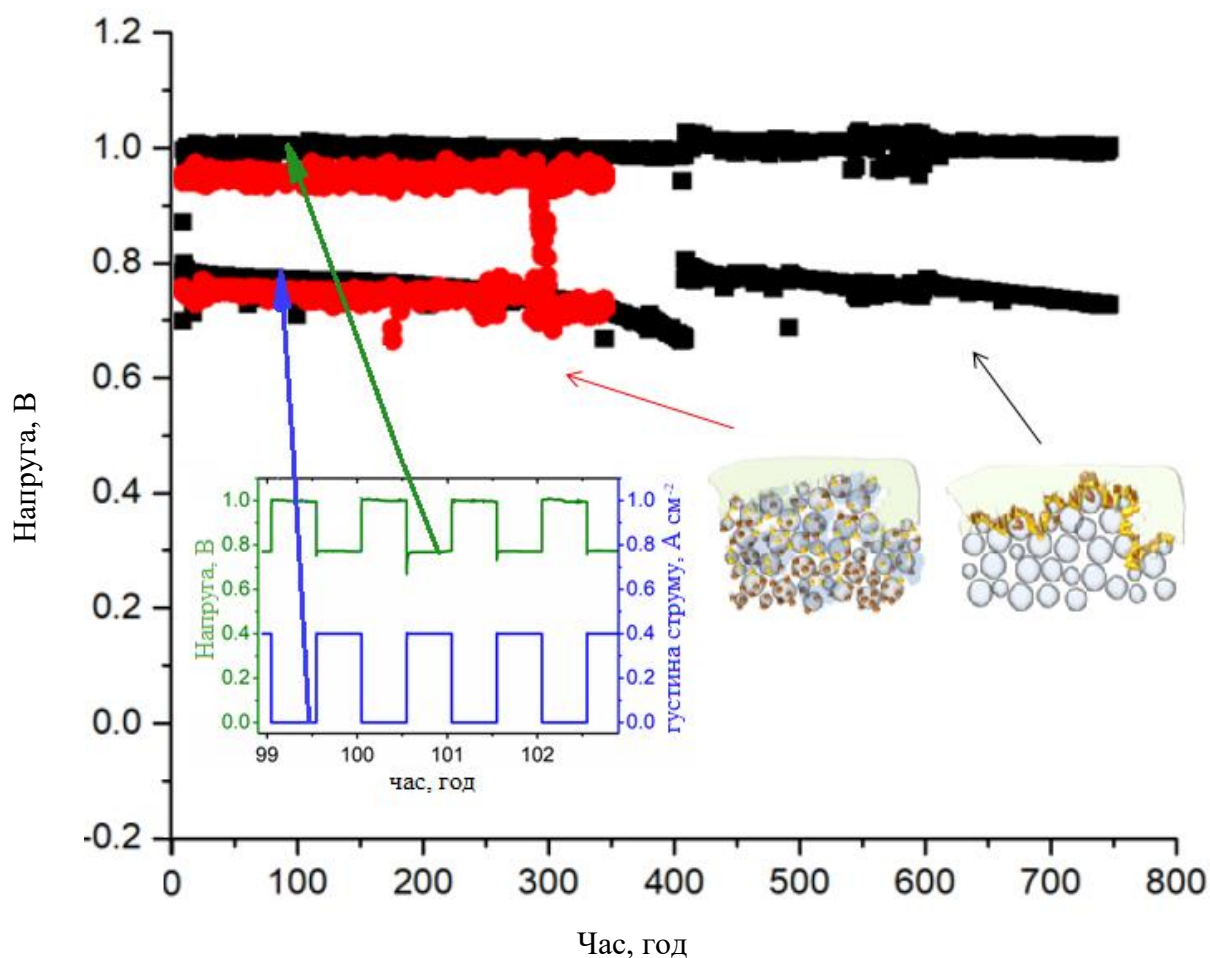


Рисунок 3.27 - Тест на стабільність ПК з полімерним електролітом. Анод/ Електроліт/ Катод:  $8.5 \text{ мкг см}^{-2} \text{ Pt}$  МПШ 2А/ Nafion 212 /  $400 \text{ мкг см}^{-2} \text{ Pt}$  (Alfa Aesar). Напруга відкритого кола (чорний колір) та ПК в режимі постійного струму  $0.4 \text{ A cm}^{-2}$  (червоний колір). Вставка: дані за 4-години тесту в режимі циклювання 30 хв напруга відкритого кола, 30 хв режим постійного струму  $0.4 \text{ A cm}^{-2}$ . Паливо та окиснювач  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , тиск в комірці 1.5 бар.

Як видно з основної ділянки на рис. 3.27, напруга відкритого кола не спостерігається помітного зниження протягом усього випробування на тривалість.

Навпаки, в режимі під дією постійного струму ПК з полімерним електролітом простежується повільний спад напруги (зі швидкістю  $<0,07$  мВ ч<sup>-1</sup>), на проміжку в межах 250-350 годин роботи швидкість спаду напруги зростає. Пересичення КШ тонкоплівкового анодного електрода водою блокує значну частину каталітичних центрів і знижує ефективність РОВ, спричиняючи локальне голодування паливом [148, 149]. Таке пояснення експериментально перевірено зниженням рівня зволоження поступаючого палива

Відносна вологість (RH) подачі водню становить майже 100%, враховуючи температуру зволожувача 65–70 ° С та температуру ПК на рівні 70 ° С, після її зниження, ефективність ПК повертається до максимуму.

Після 400-годинної позначки циклічний тест був перерваний протягом 2 годин, проводили очещення каналів водневого електрола ПК інертним газом (азот) для видалення надлишкової води (продемонстровано на рисунку 2.28). Після перезапуску системи вихідна потужність ПК була відновлена повністю. Дійсно, ефект від блокування водою анодного КШ води заслуговує на глибший аналіз та кількісну оцінку, і є предметом подальшого дослідження.

Для визначення граничного значення кількості благородних металів в структурі електродів, без втрати ефективності процесів електрохімічного перетворення, надійності та довговічності ПК, ми протестували інший МК з анодом, що містить лише 1,7 мкг см<sup>-2</sup> Pt на комплексному МПШ 2А, з мембраною Nafion 212 та стандартними еталонними порошковими катодами Pt / С з вмістом каталітичного матеріалу 300 і 400 мкг см<sup>-2</sup> Pt відповідно. Вимірювання проводилися з паливом Н<sub>2</sub> та повітрям у якості окиснювача, що має більш широке застосування для більшості мобільних пристроїв, ніж режим Н<sub>2</sub> / О<sub>2</sub>.

Як і слід було очікувати, використання повітря замість кисню призводить до обмеження питомої потужності ПК на кисневому електроді, як показано на рис. 2.29. Перевірка працюючого ПК на наявність домішок у повітрі (природне забруднення) є важливою для розуміння екологічної адаптивності системи паливних комірок та аналізу впливу можливих шкідливих компонентів на кінетику РВК. Наприклад, Moore et al. [123] вказували, що низька концентрація  $\text{NO}_2$  та  $\text{SO}_2$  у повітрі не мала явного впливу на ефективність ПК. З іншого боку, більш високі концентрації цих газів, наявність  $\text{CO}$  [123-126] або коливання вологості [105, 127] можуть бути проблемою для довговічності комірки. Як зазначено в главі 2, за результатами мас-спектрометричних досліджень якості повітря ніяких потенційно шкідливих газів для ПК з полімерним електролітом, таких як  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  або  $\text{CO}$ , не було виявлено в межах експерименту.

Як показано на рис. 3.28, максимальна питома потужність в режимі  $\text{H}_2$  / повітря з надтонким ( $1,7 \text{ мкг Pt см}^{-2}$ ) анодним електродом вище, ніж із комерційним електродом  $\text{Pt / C}$  ( $400 \text{ мкг Pt см}^{-2}$ ), що дає значну перевагу майже у всьому діапазоні напруг. Максимальна питома потужність становить  $0,65 \text{ Вт см}^{-2}$  або  $0,54 \text{ Вт см}^{-2}$  з вмістом каталітично активного матеріала на катодному електроді ПК  $400 \text{ мкг Pt см}^{-2}$  або  $300 \text{ мкг Pt см}^{-2}$  відповідно. При вмісті каталітичного матеріала, лише  $1,7 \text{ мкг-см}^{-2}$  (дане значення є найменшим з опублікованих) в структурі анодного електрода ПК з полімерним електролітом, отримуємо 25-кратне зниження кількості навіть у порівнянні із значенням  $0,05 \text{ мг см}^{-2}$ , повідомленим у попередніх дослідженнях щодо низькоплатинових водневих електродів або у 235 разів відносно стандартного комерційного порошкового  $\text{Pt / C}$  матеріала, що використовується в цій роботі в якості еталону. У зоні напруги  $> 0,95 \text{ В}$  поляризаційна крива еталонного зразка трохи відрізняється від поведінки тонкоплівкових анодних електродів, але із зменшенням робочої напруги ефективність РОВ в експериментальних анодах покращується. Така поведінка спостерігалася систематично для всіх

ПК з експериментальними тонкоплівковими електродами методом магнетронного напилення, що працюють в режимі  $H_2$  / повітря. Поляризаційні криві вимірювались із досить повільними швидкостями струму (1-10 мА / с), щоб переконатися, що ПК з полімерним електролітом працювала в умовах близьких до стаціонарних навіть в області високої густини струму.

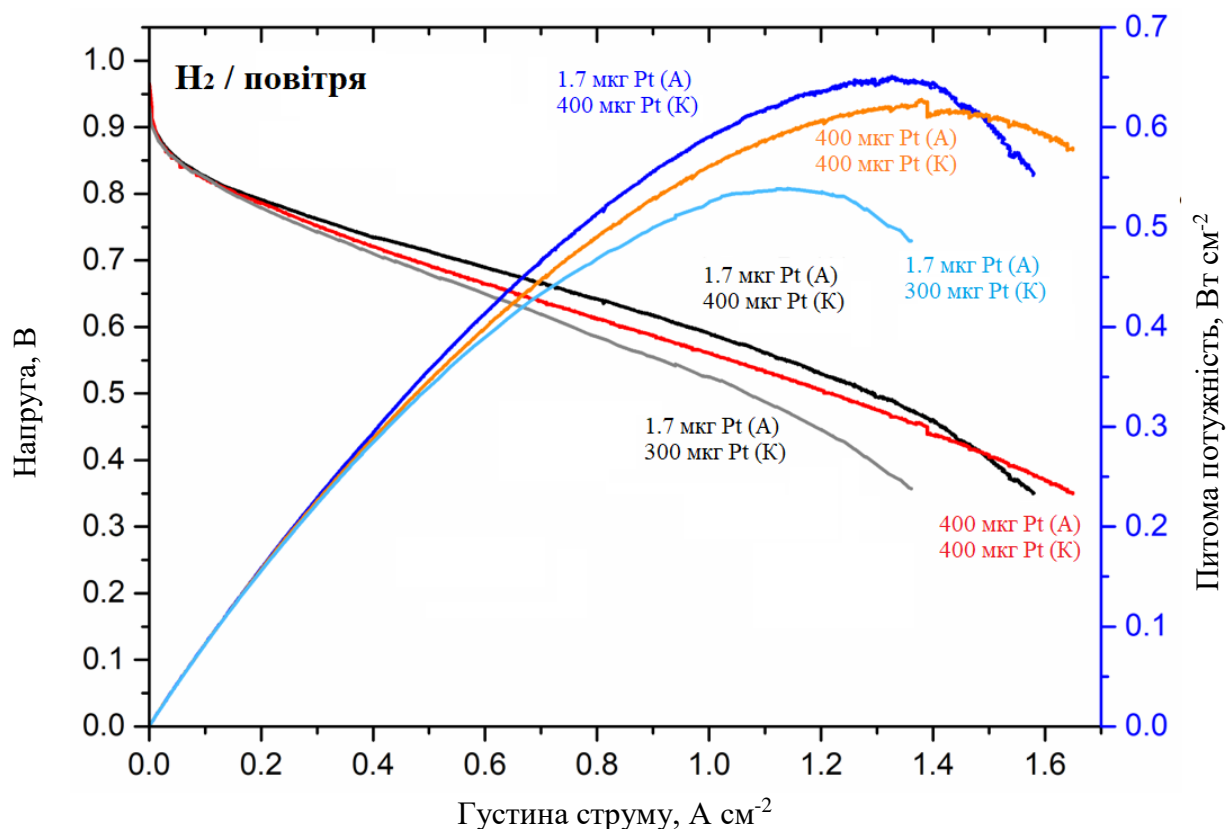


Рис.3.28 - Поляризаційні криві та відповідні величини питомої потужності ПК з полімерним електролітом для МК: 1 нм Pt / Nafion 212 / 400  $\mu g\ Pt\ cm^{-2}$  (чорний, синій); 1 нм Pt / Nafion 212 / 300  $\mu g\ Pt\ cm^{-2}$  (сірий, блакитний). Паливо/ окиснювач -  $H_2$  / повітря, температура зволоження  $H_2$  65–70 °С, тиск в комірці 1,5 бар. Довідкові дані для МК, що містять комерційний каталізатор з 400  $\mu g\ cm^{-2}$  Pt як на катоді, так і на аноді, нанесені відповідно в червоний і оранжевий кольори.

Незважаючи на те, що концентрації поляризаційних втрат загалом пояснюються обмеженням масової передачі на катоді [147], схоже, існує деяка додаткова роль анода, крім обмежень дифузії (оскільки вищезазначений ефект не спостерігається при подачі  $O_2$ , незважаючи на значно більшу максимальну щільність струму). Ми помітили, що потенційні втрати систематично сильніше виражені при використанні тонших мембран в режимі подачі палива та окиснювача -  $H_2$  / повітря (перевірені 4 мембрани з різними товщинами між 28-127 мкм).

Вірогідними поясненнями можуть бути потрапляння домішок, що знаходяться в навколишньому повітрі, в анодний відсік при високій щільності струму (що ймовірно призводить до тимчасового зниження каталітичної активності дисоціації водню) або різниця в профілі зволоження мембрани через суттєво різний склад між мембраною і напиленням каталітичним шаром у порівнянні зі стандартним каталітичним шаром Pt / C.

Отримані залежності не дозволяють з'ясувати точний механізм та протіканні процесів. Тому, довговічність МК на основі 1 нм ( $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$ ) шару Pt методом магнетронного напилення у якості аноду та еталонного катода Pt / C з нижчим навантаженням Pt ( $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$ ) перевіряли в режимі  $H_2$  / повітря. Данна ПК перевірялась на довготривалість аналогічно за попередню (цикли 30 хв при  $0,4 \text{ А. см}^{-2}$ , а потім 30 хв у режимі відкритого кола) протягом 450 годин. Зверху на рис. 3.29 (б і в) показано зміну густини струму з часом та відповідні напруги протягом двох обраних часових інтервалів. Чотири області з характерними напругами  $U_1 - U_4$  були позначені на рис. 3.29 а та побудовані на всьому часовому проміжку випробувань. Хоча напруги відкритого кола ( $U_1, U_2$ ) залишаються майже сталими протягом усього експерименту, потенціал ПК при постійній величині густини струму через деякий час (приблизно 90 год) починає демонструвати поступове зниження (величина  $U_3-U_4$ ) із збільшенням кількості циклів. Значною мірою цей спад напруги є лише тимчасовим, як це видно з повільного зниження  $U_3$  на рис. 3.29 в



проміжку 0–140 годин (а потім знову між прибл. 140–260 год). Тим не менш, коли анодний електрод продувається (висушується)  $N_2$  (протягом 5-10 хв), ефективність роботи ПК відновлюється повністю, швидше за все, через висушування раніше затопленого водою каталітичного шару та газодифузійного шару. Цей ефект можна спостерігати на рис. 3.29 а при 140 і 260 год.

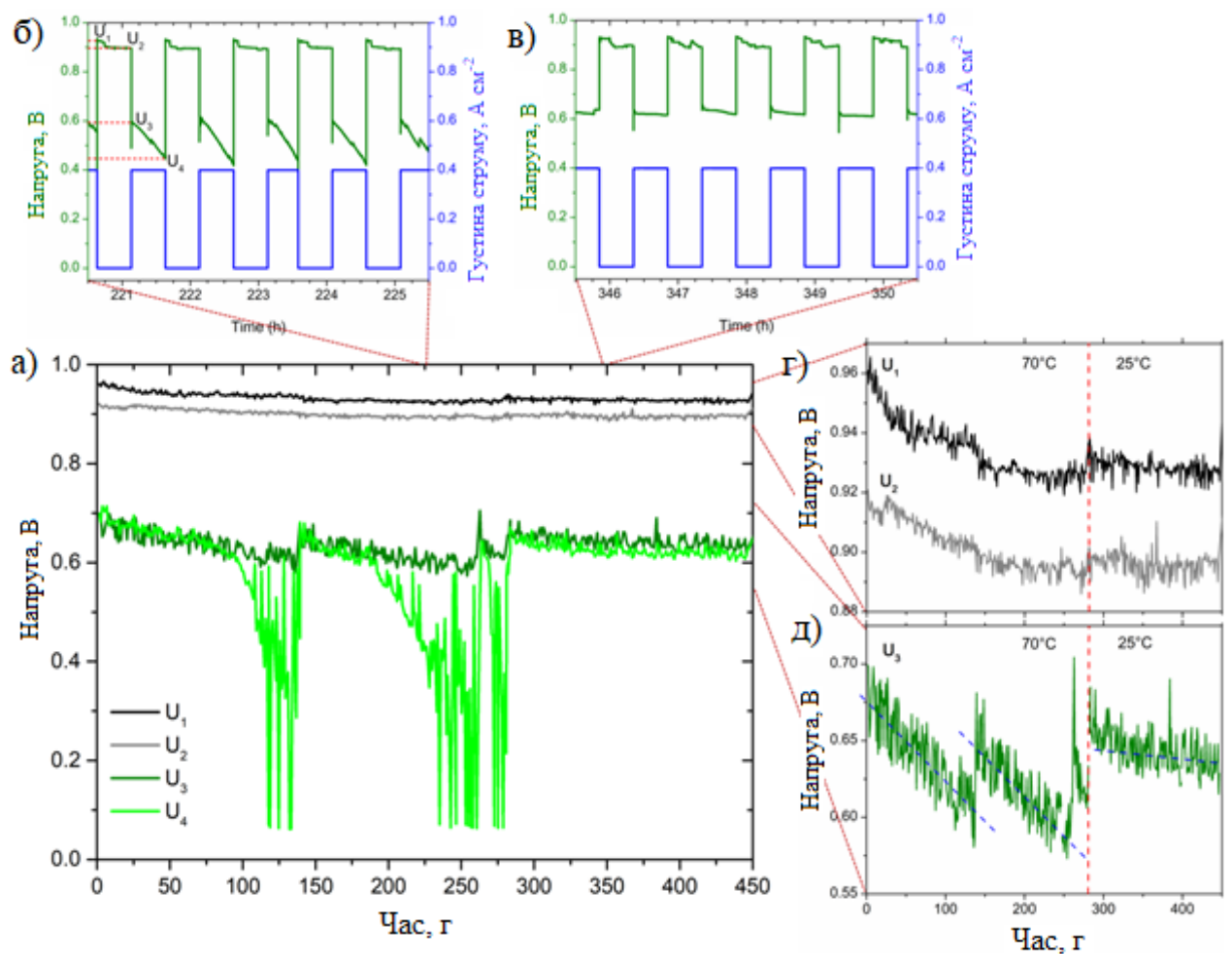


Рисунок 3.29 - 450-годинний тест ПК в режимі палива  $H_2$  / повітря з МК 1 нм Pt / Nafion 212 / 300 мкг Pt  $cm^{-2}$ , циклювання в режимі постійного струму 30 хв при 0,4 А /  $cm^2$  та 30 хв режим розімкнутого кола; тиск в середині ПК 1,5 бар а); напруга та густина струму для обраних часових інтервалів із температурою зволоження  $H_2$  у 65–70 °С (б) або 25 °С (в). Ділянки U1, U2 (г) та U3 (д).

Оскільки наш тонкоплівковий Pt-анод не має гідрофобного йономерного компонента, можна очікувати менших величин зволоження електрода і, як виявляється, надлишок води насправді згубно впливає на ефективність анодних процесів ПК як на короткому так і на довготривалому проміжках часу. На відміну від анодного електрода з вмістом платини еквівалентній товщині 1 нм, для коротких проміжків часу такого ефекту не виявлено для ( $U_3 - U_4 < 1,5$  мВ) з ПК на основі анодного електрода з вмістом платини 8,5 мкг Pt  $\text{см}^{-2}$ . Крім того, для довготривалого теста на стабільність анодного електрода ПК (8,5 мкг Pt  $\text{см}^{-2}$ ) також була вищою (з меншим зниженням на 3% протягом перших 200 годин), як видно на рис. 2.28. Щоб уникнути нестабільності системи з тонкоплівковим (1,7 мкг Pt  $\text{см}^{-2}$ ) анодом, після початкових 280 годин циклу роботи ПК з полімерним електролітом, парціальний тиск водяної пари значно знизився за рахунок зниження температури зволожувача  $\text{H}_2$  до навколишнього середовища 25 ° С, що становить RH = 10%. В результаті спостерігається стабілізація роботи анодно електрода ПК з наднизьким вмістом платини (рис. 3.29 б-д).

Падіння напруги в комірці майже не виявлено в межах точності вимірювання в режимі відкритого кола  $< 0,03$  мВ.год $^{-1}$  (рис. 2.30г) та  $< 0,1$  мВ.год $^{-1}$  при кількісному вмісті платини 400 мкг  $\text{см}^{-2}$  (рис. 2.30д), порівняно з попередніми значеннями 0,11 мВ.год $^{-1}$  та 0,52 мВ.год $^{-1}$  відповідно, отриманих при відносній вологості палива близько 100%.

На різних стадіях довготривалого тесту ПК з полімерним електролітом проводили вимірювання електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) при напрузі ПК 700 мВ, що приблизно відповідає густині струму 0,4 А.  $\text{см}^{-2}$ .

Всі спектри представлені у вигляді діаграм Найквіста (Nyquist plots) на рис. 3.30. Спектри EIS вимірювали для відібраних зразків за допомогою потенціостату BioLogic SP-150. Спектри імпедансу реєструвались у режимі потенціостату, змінюючи частоти в діапазоні від 200 кГц до 600 мГц із шагом

15 точок на декаду. Амплітуда напруги збурення змінного струму завжди трималася на рівні 5 мВ. Початковий спектр можна охарактеризувати як такий, що складається з двох чітких півколів RC, що відповідають анодним та катодним структурам, послідовно з компонентом опору [150]. Менша дуга характеризує анодний перенос заряду, тоді як діаметр більшої відповідає опору катодного переносу заряду. Перетин уявного опору з реальним опором (компонент послідовного опору) відображає опір електроліту (мембрани).

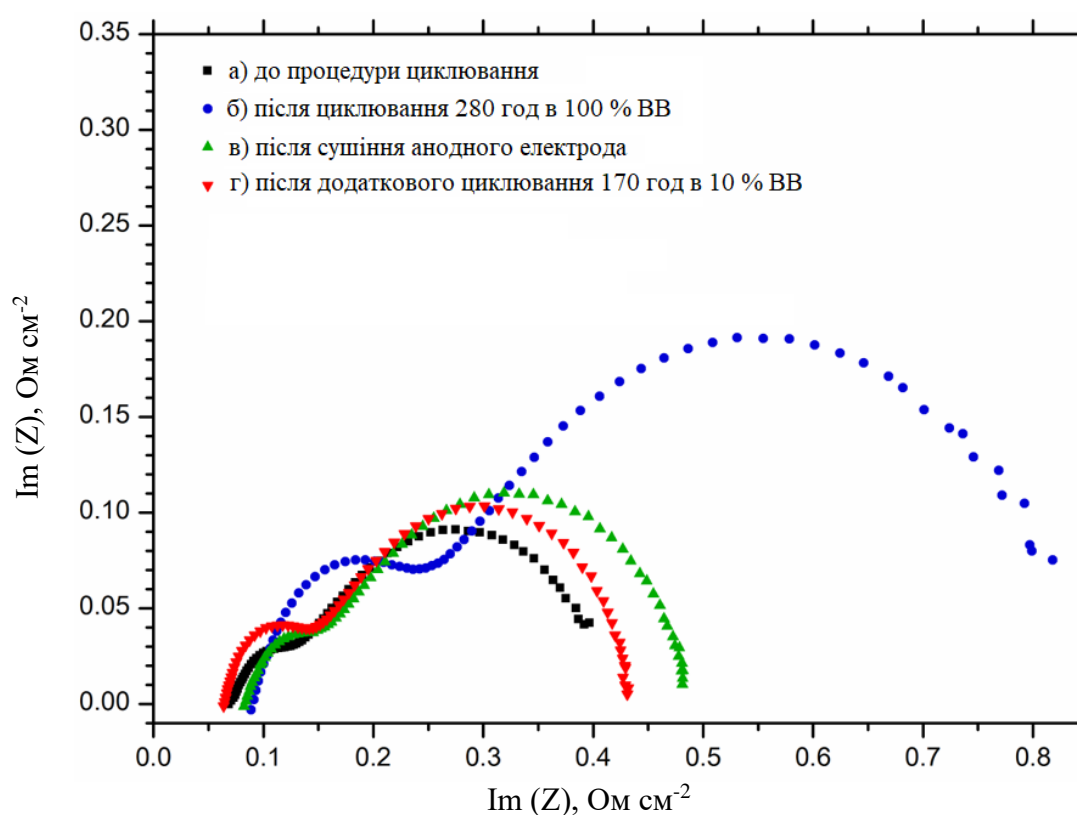


Рисунок 3.30 - Спектри електрохімічного імпедансу (Nyquist plots), отримані при нарузі 700 мВ в режимі роботи  $H_2$  / повітря з МК, що включає тонкоплівковий анод ( $1,7 \text{ мкг см}^{-2}\text{Pt}$ ), мембрану Nafion 212 та еталонний катод Pt / C ( $300 \text{ мкг см}^{-2}\text{Pt}$ ). Спектри вимірювали перед довготривалим тестом (а), після 280 год довготривалого тесту (включення / вимкнення) (б), після просушування анода (в) та ще через 170 год тесту із 10% RH в  $H_2$  (г).

Після 280 годин циклічної роботи з насиченим водою паливом (рис. 3.30 б) зміна спектрів EIS відповідає збільшенню опору і катодного і анодного електродів. Це відповідає поясненню, що вода у затопленому електроді блокує значну частину активної поверхні настільки, що електрод стає частково неактивним. Після висушування анодного відсіку  $N_2$  та зменшенням парціального тиску води у зволожувальній камері  $H_2$  до  $RH = 10\%$  крива EIS майже відновила первісну форму, отриману на початку роботи ПК (відповідні криві а) та в) на рис. 3.30). Однак невелике зменшення все ще існує навіть при  $RH = 10\%$  (рис. 3.30, крива г).

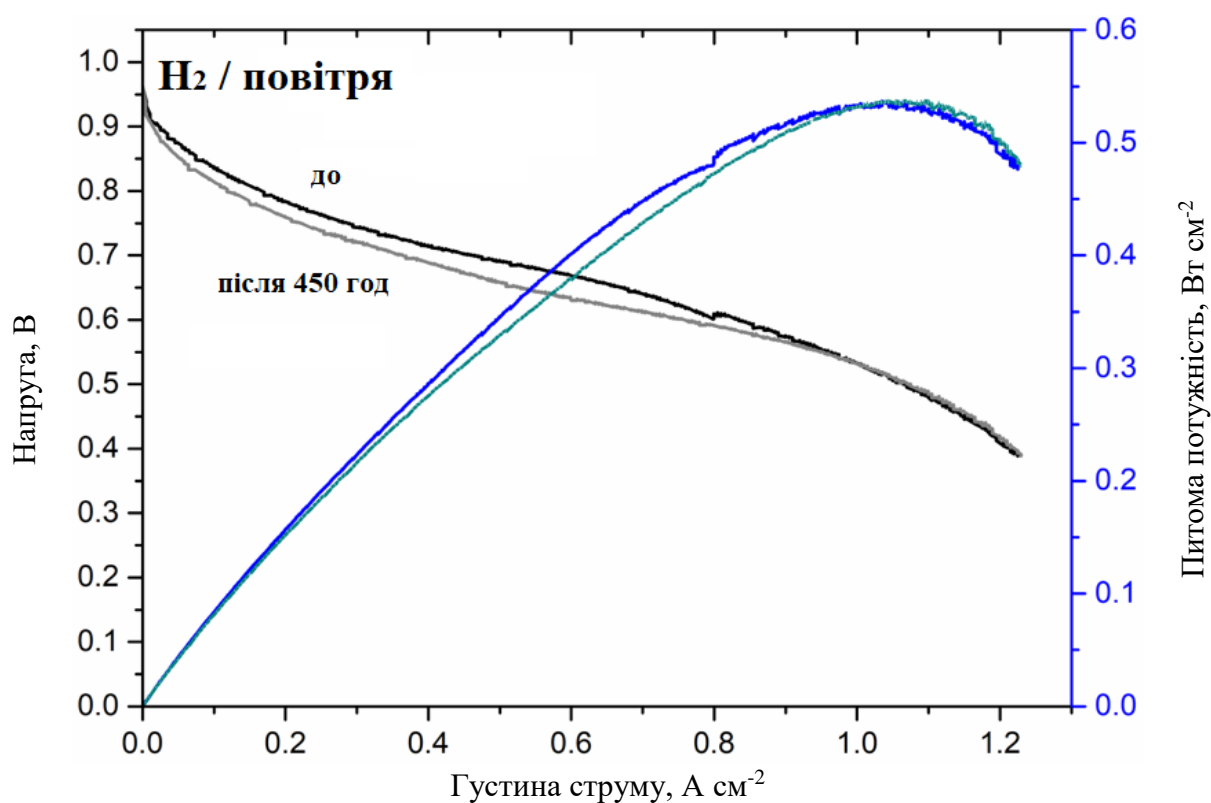


Рисунок 3.31 - Поляризаційні криві та відповідні залежності питомої потужності ПК з полімерним електролітом до 450 годинного тесту в режимі  $H_2$ / повітря (темні кольори) та після (світлі кольори) з МК на базі тонкоплівкового анода ( $1.7 \text{ мкг.см}^{-2}\text{Pt}$ ), мембрани Nafion 212, та еталонного катода Pt / C ( $300 \text{ мкг.см}^{-2}\text{Pt}$  відповідно).

Очевидно, що у КШ з низькими вмістом Pt та відсутністю йономерного компонента, правильний баланс між гідрофобністю та гідрофільністю важче досягти. Питання водневого балансу має бути детально вирішено в наступних дослідженнях.

Слід зазначити, що запобігання затопленню не є суттєвою перевагою КШ отриманого методом магнетронного напилення. Основна його перевага полягає у високо дисперсній каталітично активній Pt. З отриманих поляризаційних кривих ПК до та після 450-годинного випробування на довготривалість МК у режимі  $H_2$  / повітря, за результатами, представленими на рис. 3.31, не було виявлено значних змін при протікання процесів ПК.

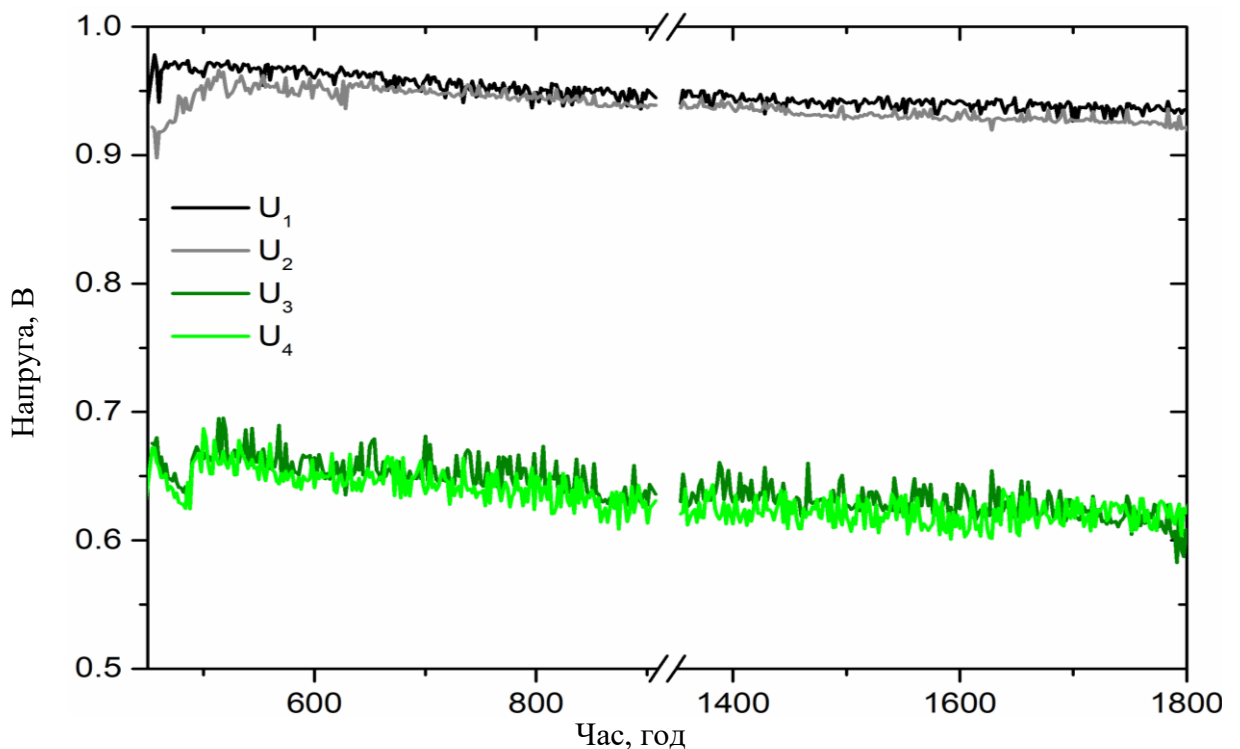


Рисунок 3.32 - Довготривалий 1350 годинний тест ПК з еталонним Pt / C катодом ( $300 \text{ мкг.см}^{-2}$  Pt) та тонкоплівковим Pt анодом ( $1.7 \text{ мкг.см}^{-2}$ ), представленим трьома періодами по 450 годин в режимі циклювання (30 хв  $0.4 \text{ А/см}^2$  + 30 хв режим відкритого кола), та 450 годинний тест в режимі постійного струму  $0.4 \text{ А/см}^2$ . Температура зволоження  $H_2$  трималась на рівні  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , тиск в ПК складав 1.5 бар. ( $U_1$ — $U_4$  див. Рис.3.30).

Максимальна питома потужність становила  $0,55 \text{ Вт см}^{-2}$  і була досягнута після всього тесту протягом 450 годин. Це значення, по суті, ідентичне тому, що було виміряно до довготривалого тесту (рис.3.26), також підтверджується кривими імпедансної спектроскопії ЕІС ((а) та г) Рис. 3.30)

Після перевірки достатньо стабільної роботи ПК після перших 450-годинних випробувань із зниженим зволоженням ми продовжили перевірку роботи ПК з полімерним електролітом в режимі палива  $\text{H}_2$  / повітря з температурою зволожувача  $\text{H}_2$ , що зберігається на рівні  $25^\circ \text{C}$ , та тиском всередині комірки ПК на рівні 1,5 бар. За цих умов ще 450 годин циклічного увімкнення / вимкнення (30 хв постійної густини струму  $0,4 \text{ А см}^{-2}$  + 30 хв напруга відкритого колу) супроводжувались періодом стабільної роботи в режимі постійного струму при значенні  $450 \text{ А / см}^2$  і наступним 450-годинним циклічним тестом (за тим же принципом, що і раніше).

Спостережувані характерні напруги за часом ( $U_1$  до  $U_4$ , для пояснення див. Рис. 3.29) представлені на рис.3.32. Помічено, що навіть після загальних 1800 годин роботи ПК з полімерним електролітом ефективність МК з тонкоплівковим анодним електродом суттєво не змінюється. За заданих умов роботи середнє зниження напруги в комірці становить менше  $50 \text{ мкВ год}^{-1}$  в режимі важкої експлуатації (увімкнення / вимкнення) або  $<10 \text{ мкВ год}^{-1}$  в режимі постійного струму  $0,4 \text{ А. см}^{-2}$ .

Отже вміст платини на анодному електроді ПК, що працює на водні, може бути мінімізований до  $\text{мкг см}^{-2}$ , забезпечуючи подібну або навіть більш високу вихідну питому потужність у порівнянні з комерційно доступними стандартними порошковими матеріалами  $\text{Pt / C}$  з кількісним вмістом благородних металів  $400 \text{ мкг см}^{-2}$ . Навіть при порівнянні з наявними в даний час найсучаснішими електрокаталізаторами анодних електродів ПК з полімерними електролітами ( $\sim 50 \text{ мкгPt.см}^{-2}$ ) маємо на порядок нижчий вміст благородного металу. Цей високодисперсний матеріал складається з

пористого тонкого каталітичного шару з малим вмістом благородного металу, але з достатньою кількістю каталітично активних центрів для отримання ефективного протікання реакції окислення водневого палива. Його отримують за допомогою гідрофобного поруватого шару на газодифузійному шарі з подальшим осадженням шару вуглецю легованого азотом та зміною осадженого шару додатковим осадженням оксиду церію, який одночасно травить азотно-вуглецевий шар до необхідної структури з високою питомою поверхнею, забезпечуючи захист від хімічної корозії вуглецевого субстрату, а подальше осадження надтонкого шару платини (1,7 та 8,5 мкг см<sup>-2</sup>) методом магнетронного напилення створює високоефективний анодний електрод ПК.

#### **3.2.4. Поруватий матеріал Pt-C методом магнетронного напилення**

Наступним кроком продовження досліджень з оптимізації КШ з чистої платини методом магнетронного напилення було отримання катодного електрода ПК з полімерним електролітом з незначним вмістом платини (менше 100 мкг см<sup>-2</sup>) та питомою потужністю комірки до 1 Вт см<sup>-2</sup>.

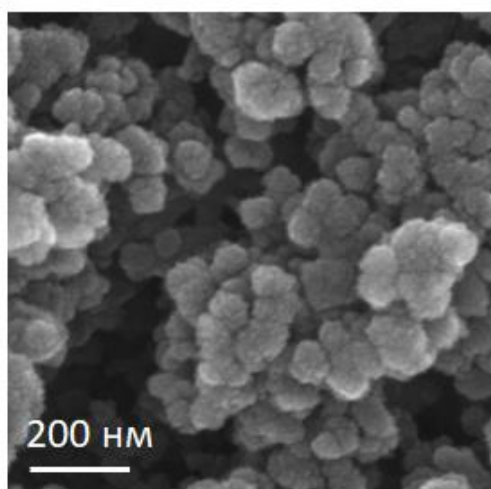
Для отримання меншого вмісту благородного металу в товщині плівки суцільного шару методом магнетронного напилення, використали заміщення частини матеріала іншим з електронною провідністю. Було вирішено використати одночасне напилення матеріалів Pt та C для отримання КШ катодного електрода ПК з полімерним електролітом.

Серію наноструктурних тонких плівок Pt-C товщиною 25 нм наносили на підкладки газодифузійного вуглецевого паперу (GDL; Sigracet 29BC) методом магнетронного напилення. Цей газодифузійний шар на поверхні має МПШ на основі гідрофобного тефлонового компоненту та нанопорошку вуглецю. За своїми характеристиками відповідає МПШ 1А. Загальний вміст Pt в отриманих тонких плівках коливався в межах 6,7-9,7 мкг см<sup>-2</sup>, що було визначено за даними x-ФЕС за формулою. Ці каталітично-активні КШ досліджували на їх активність в анодних та катодних процесах в реальних

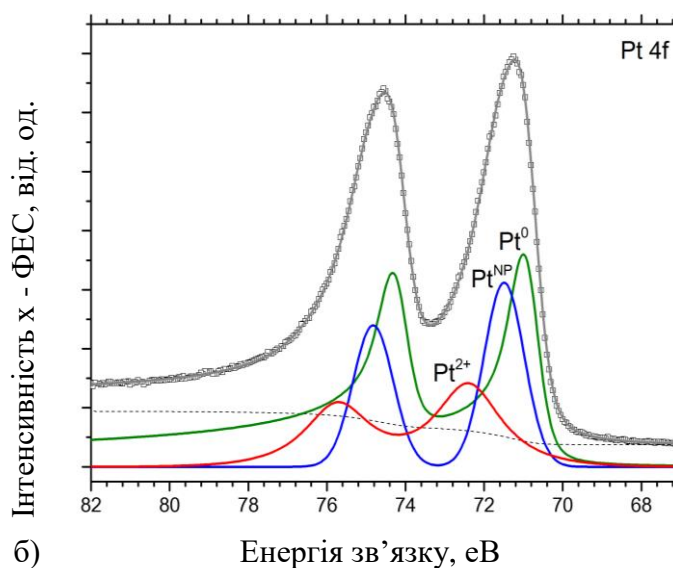
умовах ПК з полімерним електролітом, протягом часових періодів, що перевищують 24 години.

*Технологічні параметри:*

Аморфні вуглецеві плівки, леговані платиною, як і у випадку тонких каталітичних шарів з чистої платини, були підготовлені методом постійного магнетронного напылення але з графітової мішені (Goodfellow, діаметр 2 дюйма, товщина 5 мм) на субстрат Sigracet 29BC. Допування платиною було досягнуто за рахунок розміщення платинових проводів (Alfa Aesar, діаметром 0,5 мм) поверх графітової мішені. Кількісний вміст платини всередині плівки змінювали за допомогою різної кількості проводів Pt (2-6) формуючи електроди ПК. Технологічним газом був чистий аргон (1 Па) і потужність постійного розряду 60 Вт.



а)



б)

Рисунок 3.33 - СЕМ зображення тонкого шару композиту Pt-C з вмістом платини 11 ат.% (1x1 мкм<sup>2</sup>) а); спектр x-ФЕС для Pt 4f б).

Для вибору оптимального атомного співвідношення платини до вуглецю загальна товщина всіх осаджених тонких каталітичних плівок Pt-C становила 25 нм. Зображення СЕМ досліджуваного композитного шару Pt-C показано на рис. 3.33 а.



Відносний вміст Pt у шарах товщиною 25 нм змінювався в діапазоні 8,3-12,2 ат.%, що визначається з інтенсивності лінії Pt 4f на спектрах х-ФЕС відповідно до загального сигналу усіх присутніх елементів (відповідні дані в таблиці 2.4). У всіх зразках спектрів х-ФЕС платина знаходилась переважно у металевому стані (дублет із складовою 4f7 / 2 при 71,0 еВ), при наявності йонної платини в межах 20-25% (переважно Pt<sup>2+</sup> при 72,4 еВ [151-152]), див. рис. 3.33. б, на відміну від [153], де виявлено лише окислення платини у стані 2<sup>+</sup>. Ми припускаємо, що сигнал неметалічної Pt походить від окислення поверхні після осадження під час перенесення зразка повітрям, утворюючи поверхневі оксиди та гідроксиди за допомогою каталітичної дисоціації молекул води [154].

Однак металевий дублет Pt 4f виявляє асиметрію, яку не можна пояснити простою об'ємною складовою Pt (асиметричну форма лінії за рахунок збудження пари електрон-дірка), але важливо зазначити іншу особливість при більшій енергії зв'язування. Цей дублет при значенні ~ 71,5-71,6 еВ характерний для металевих частинок розміром з нанометр (електронний розмір-ефект) [155, 156]. Як буде виявлено за даними ТЕМ, дисперсність платини в нашому випадку становить приблизно 1-2 нм. Крім платини і вуглецю, в усіх зразках було виявлено присутність кисню (приблизно 15-20%) та азоту (трохи менше 5%). В табл. 3.4 представлено узагальнені відносні атомні концентрації та ваговий вміст платини в осаджених шарах, визначених за спектрами х-ФЕС та за рівнянням (3.1).

$$C_{Pt} = \frac{I_{Pt}/S_{Pt}}{I_{Pt}/S_{Pt} + I_C/S_C + I_O/S_O + I_N/S_N} \quad (3.1)$$

Каталітична активність тонких плівок Pt-C в процесах ПК з полімерним електролітом була досліджена для реакції окислення водню та для реакції

відновлення кисню (РВК), з їх розміщенням відповідно на анодну або катодну сторону МК.

Таблиця. 3.4

Відносні атомні концентрації Pt та її кількісний вміст в тонких плівках Pt-C, за даними з х-ФЕС.

Серія	Кількість Pt проводів	Концентрація Pt ( $C_{Pt}$ , ат. %)	Кількісний вміст Pt ( $\text{мкг см}^{-2}$ )
1	2	8.3	6.7
2	3	9.8	7.9
3	4	11.0	8.8
4	6	12.2	9.7

Протилежна сторона МК завжди складалася з комерційного порошкового електрода Pt / C з кількісним вмістом Pt  $300 \text{ мкг см}^{-2}$ . ПК з полімерним електролітом, що базується виключно на комерційному матеріалі (як анод, так і катод), була еталоном для визначення максимальної питомої потужності комірки. Еталонний МК в реальних умовах ПК з полімерним електролітом Nafion 212 може генерувати вихідну питому потужність до  $0,9\text{-}0,95 \text{ Вт см}^{-2}$  при подачі палива та окиснювача  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  та надлишковому тиску в  $0,5 \text{ бар}$ , робоча температура  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Приклади поляризаційних кривих, отриманих для експериментальних анодного та катодного електродів, представлені на рис. 3.34. Напряга відкритого кола  $0,90\text{-}0,92 \text{ В}$  падає до приблизно  $0,4 \text{ В}$  при максимальному значенні питомого струму  $2,5 \text{ А}$  (у випадку дослідження композиту у якості аноду) та  $1,1 \text{ А}$  (при дослідженні катоду).

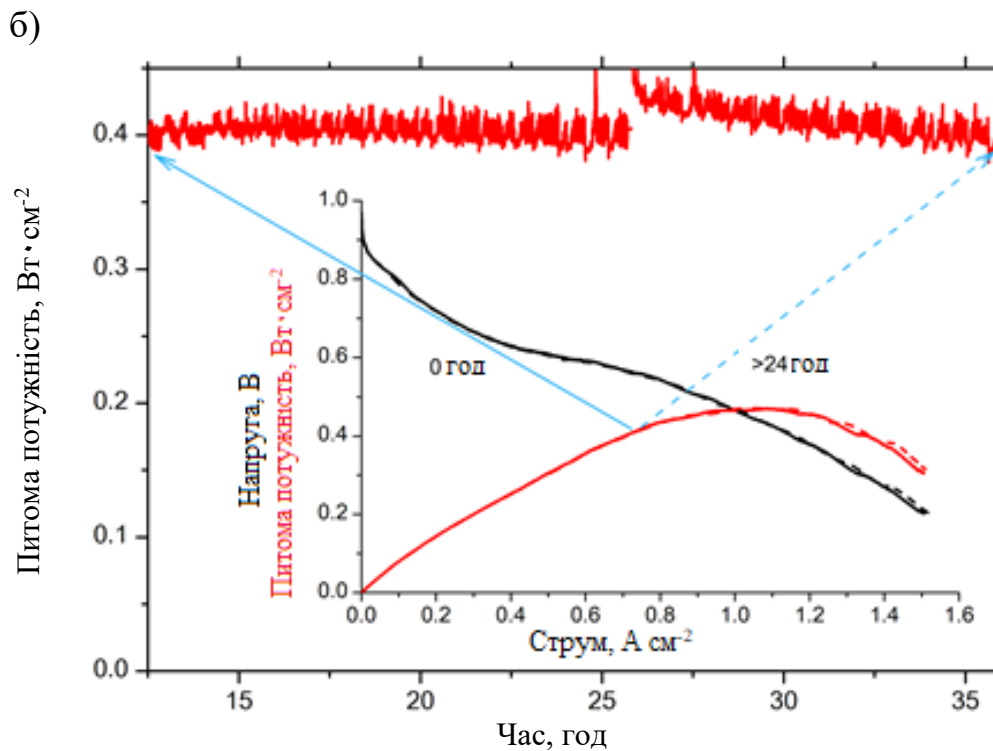
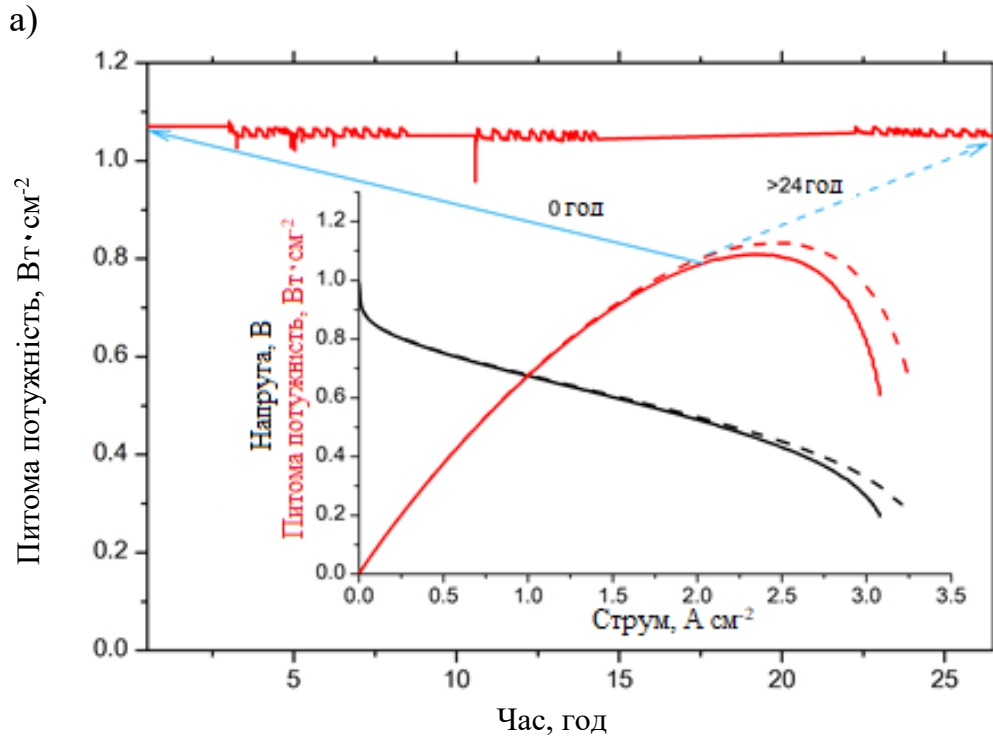


Рисунок 3.34 - Ефективність ПК з полімерним електролітом з КШ Pt-C, отриманого методом магнетронного напилення протягом 24 годин а) Анод: 11,0 ат. % Pt і б) Катод з 12,2 ат. % Pt. На вставках показані поляризаційні криві, виміряні до та після 24-годинного циклу випробування на стабільність.

В обох конфігураціях, дані матеріали в складі ПК з полімерним електролітом забезпечують відмінну стабільність протягом 24-годинного періоду роботи при високих густинах струмів (режим постійного струму 2А та постійної напруги 0,4 В для анода і катода відповідно), лише з відносно невеликими тимчасовими коливаннями і без виявлення деградації протягом усього періоду.

Спектри електрохімічного імпедансу для описаних вище електродів вимірювались за допомогою потенціостата (рис. 3.35), які реєстрували за допомогою частотного аналізу у діапазоні від 200 кГц до 600 мГц. Амплітуда напруги змінного струму завжди підтримувалася на рівні 5 мВ.

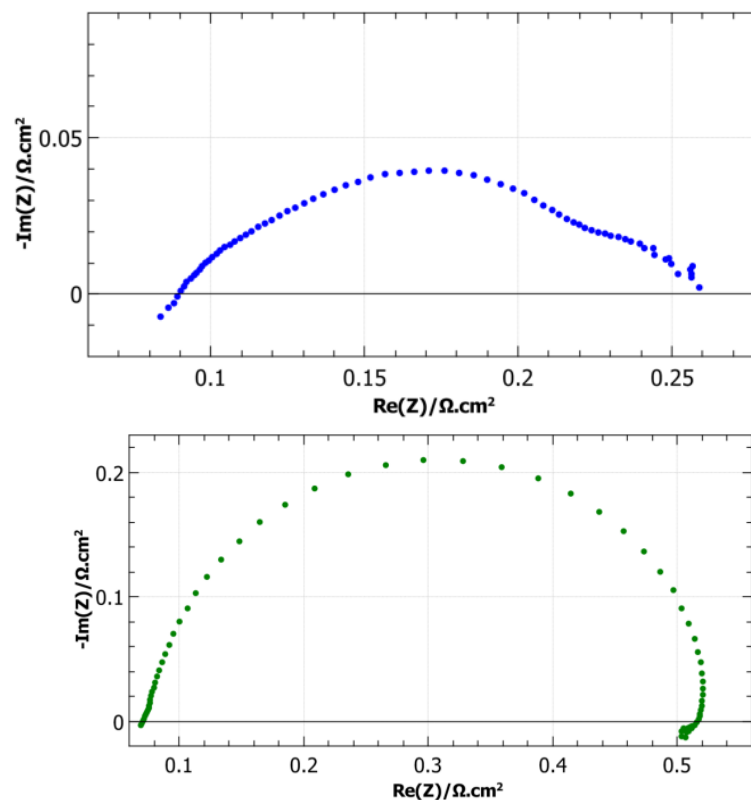


Рисунок 3.35 - Спектри ЕІС для тонкоплівкового Pt-C паливного електрода (крива синього кольору) та кисневого електрода (крива зеленого кольору)

ПК тестували в режимі стабільної напруги протягом щонайменше 1 години перед початком кожного вимірювання електрохімічного імпедансу.

Відповідні криві тонкого шару Pt-C анодного електрода ПК (рис.3.35 зліва) та катодного електрода з тонкоплівковим КШ Pt-C (рис. 3.35 зправа) вимірювали при напрузі 700мВ. Дані спектрів ЕІС підтверджують хороший міжфазний контакт між електродами та мембраною. У випадку роботи з тонкоплівковим катализатором на аноді діаграма Найквіста демонструє три ємнісні петлі, як видно на з рисунку 2.36. Петлі високої та середньої частоти відповідають опорам анодного та катодного переносу заряду, тоді як петля низької частоти, швидше за все, пов'язана з кінцевою дифузією води [157-159]

Іншим загальним спостереженням виявляється, що активність функціонального матеріала Pt-C відносно анодних процесів (РОВ) значно вища, ніж для катодних процесів (РВК) [160]. Такі дані отримані незалежно від концентрації Pt, як видно на рис. 3.36, де побудовано максимальну (пікову) питому потужність, та її відповідне значення при тривалих процесах електрохімічного перетворення водню на воду в ПК (стабільний режим постійного струму чи напруги). Для процесів окислення, що відбуваються на водневому електроді, пікова питома потужність ( $\sim 0,9$  Вт см<sup>-2</sup>) абсолютно не залежить від концентрації Pt у досліджуваному діапазоні, тому внутрішня активність каталітично-активного матеріала тут, очевидно, не є обмежуючим фактором. Але шар з найнижчим вмістом Pt приносить деяке обмеження, оскільки його активність знижується через деякий час (24 години) до приблизно 75% від його початкового значення ( $\sim 0,6$  Вт см<sup>-2</sup>). Цей ефект є лише тимчасовим (значення питомої потужності відновлюється після декількох хвилин знаходження ПК в режимі розімкненого кола), однак його потрібно враховувати при застосуванні, якщо необхідна стабільна робота при великій подачі струму. Рекомендовано застосування вуглецево-платинової плівки з атомним вмістом платини не менше 10%.

Коли плівковий Pt-C матеріал використовується для відновлення кисню (катодна сторона), питома потужність ПК обмежується до кількісної величини 0,25-0,45 Вт см<sup>-2</sup>, що в першу чергу пояснюється повільнішою кінетикою

відновлення кисню, ніж РОВ на тій самій поверхні [153, 160]. Стабільна вихідна питома потужність несуттєво відрізняється від максимальних значень зареєстрованої питомої потужності для всіх варіацій кількісного вмісту платини в Pt-C структурі (в межах експериментальної помилки, зазначеної на графіку).

На відміну від анодного електроду, реакція відновлення більш залежна від кількості каталітично-активних центрів, і спостерігається зміна питомої потужності від кількості платини, що дає найвище значення при 11 ат. % Pt (8,8 мкг см<sup>-2</sup>).

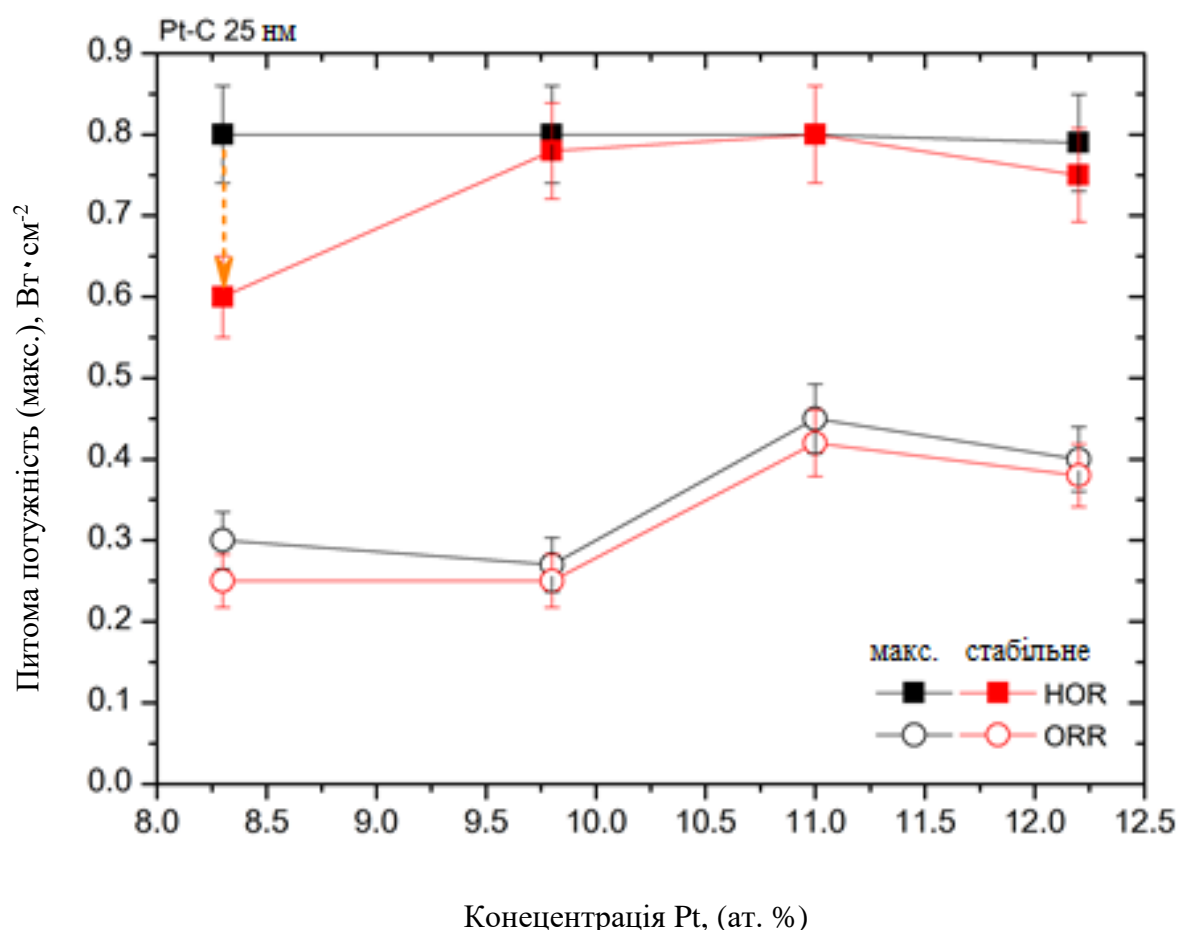


Рисунок 3.36 - Питомі потужності ПК з полімерним електролітом каталітично-активної плівки Pt-C (товщиною 25 нм) від атомної концентрації платини: анод з тонкоплівковим КШ Pt-C (квадрат), катод (коло), чорний кольором позначено максимальну питому потужність, а червоним стабільну.

Виходячи з вищенаведених висновків, для МК з тонкоплівковими Pt - C електродами, із загальним ваговим вмістом Pt 15,5 мкг см<sup>-2</sup>, проводили дослідження в реальних умовах ПК при температурі 70 ° C в режимі подачі палива та окиснювача H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, з площею поверхні 4 см<sup>2</sup>.

Вміст платини на стороні кисневого та водневого електродів становив 8,8 мкг см<sup>-2</sup> та 6,7 мкг см<sup>-2</sup> відповідно, такі значення було обрано з оптимальних концентрацій, відносно еталону. Для досліджень властивостей каталітично-активного шару Pt-C та його ефективність для застосувань у реакції відновлення, де кінетика протікання РВК виявляється досить високою для незначного вмісту благородного металу, визначали вплив тиску в середині ПК в широкому діапазоні робочих величин (контрольовано за допомогою регуляторів тиску на виходах ПК) від 1,5 до 4,25 бар. Як видно на рис. 3.37, питома потужність зростає разом з тиском газу у ПК і має поведінку дуже близької до лінійної у всьому виміряному діапазоні. Максимальна вихідна питома потужність склала 0,93 Вт см<sup>-2</sup> і була досягнута при тиску в 4,25 бар.

Ця пропорційність питомої потужності та тиску є відмінною від поведінки комерційного електрода з порошковим КШ, де кількісний вміст платини складає 300 мкг см<sup>-2</sup> Pt, і має лише незначне збільшення потужності із підвищенням тиску. Крім того незначна перевага у збільшенні питомої потужності комерційного електрода має нестабільний характер поведінки при надлишковому тиску при перевищенні на величину від 1 бару. Припускаємо, що це може бути через недостатнє видалення води з цього каталітичного шару, який набагато товщій, ніж експериментальний тонкоплівковий КШ (10 мкм проти 25 нм ).

На рисунку 3.38 представлено розширений тест на довготривалість, одержаний з вищевказаним МК, що працює в режимі постійного струму (густина струму 1 А см<sup>-2</sup>) та тиску 3,0 бар. Вибір робочого тиску визначався механічними обмеженнями конструкції ПК, яка забезпечує довгостривале та

стабільне протікання процесів (протягом періодів, що перевищують 24 години) лише при тиску в ПК, що не перевищує 3,0 бар.

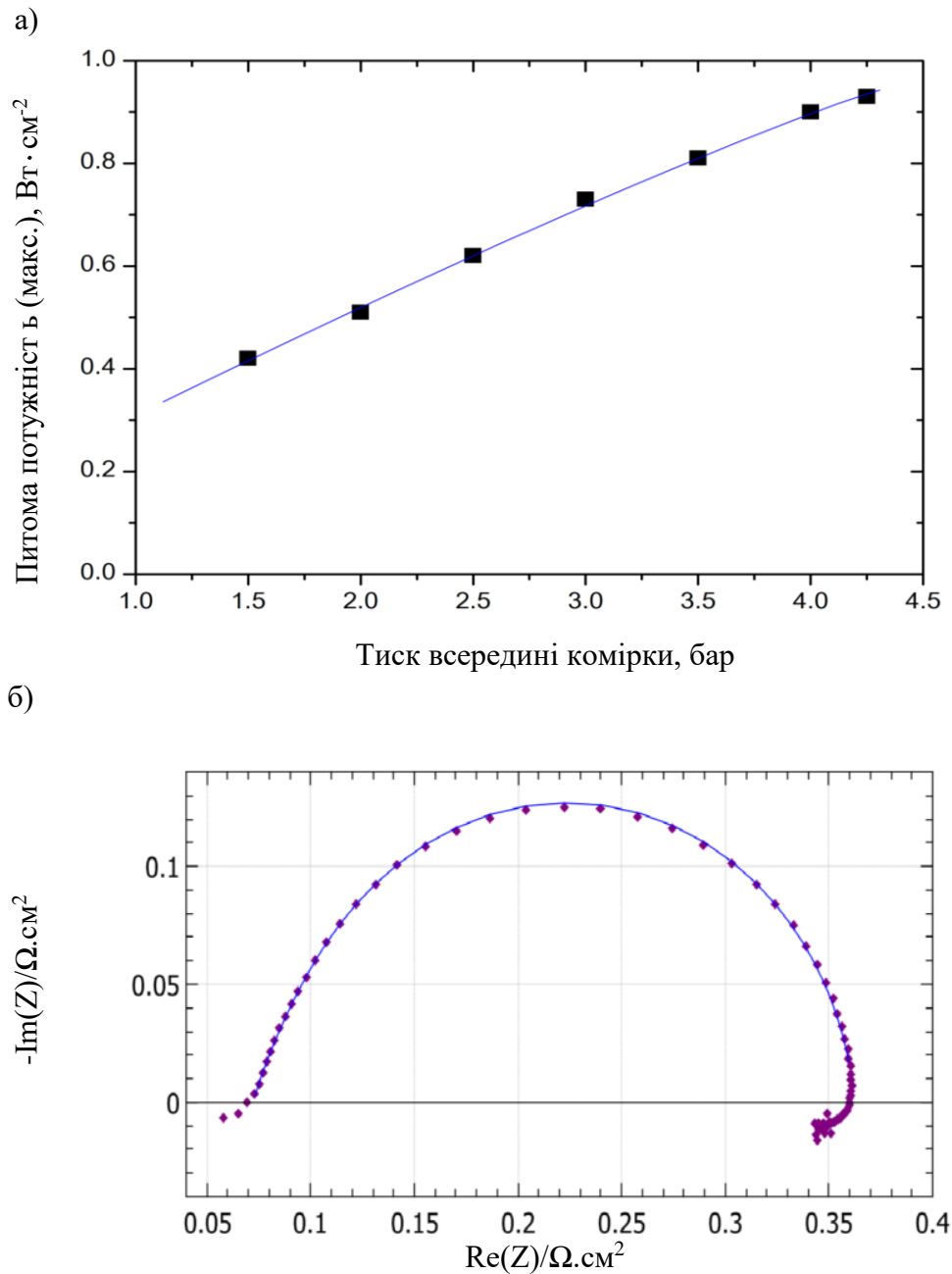


Рисунок 3.37 - Залежність питомої потужності ПК з полімерним електролітом від тиску в середині ПК з тонкоплівковими Pt-C катодом та анодом (8,8 мкг см<sup>-2</sup> та 6,7 мкг см<sup>-2</sup> Pt відповідно) а) та спектр ЕІС МК при тиску ПК 3,0 бар б).



Крім певних коливань (в межах  $\sim 20\%$  від максимальної потужності), які, в основному, пов'язані з водним балансом (яких важко повністю уникнути за цих умов), середня генерована питома потужність не становить втрат навіть протягом 250-годинного періоду. Знову ж таки, стабільність ефективного електрохімічного перетворення ПК також добре продемонстрована шляхом порівняння поляризаційних кривих, виміряних на початку та в кінці цього періоду, як показано на вставці рис. 3.40.

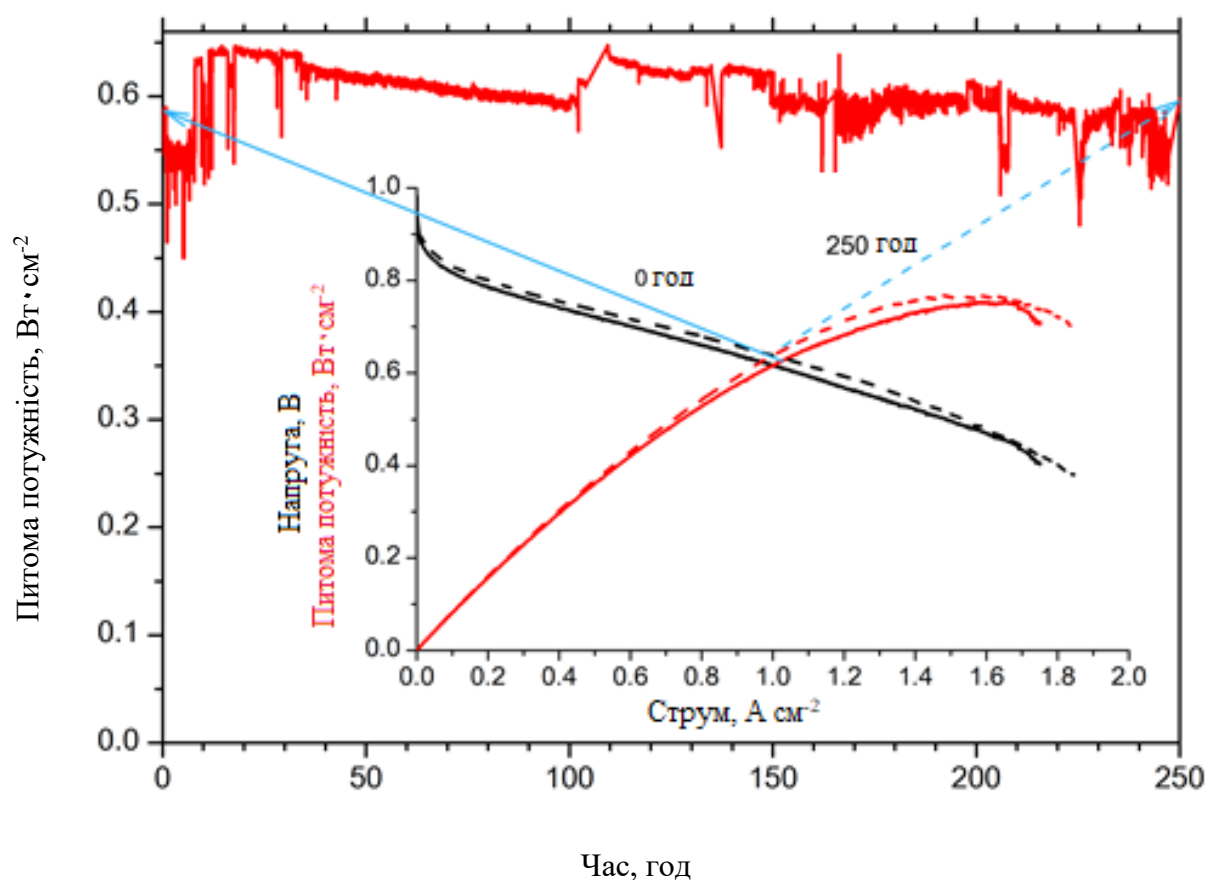


Рисунок 3.38 - Довготривалий тест ПК з полімерним електролітом та експериментальними тонкоплівковими електродами з композиту Pt-C (з кількісним вмістом Pt 8,8 мкг см<sup>-2</sup> та 6,7 мкг см<sup>-2</sup> на катодному та анодному електродах відповідно) в режимі постійного струму 1 А / см<sup>2</sup> та тиску в комірці 3,0 бар. Вставка: Поляризаційні криві, одержані на початку та після 250 годин роботи ПК з полімерним електролітом в режимі постійного струму

### *Коротко підсумуємо*

Налаштуванням морфології та рівня дисперсності металу сучасні платино-вуглецеві матеріали для застосування в ПК з полімерним електролітом можуть бути значно покращені з точки зору використання Pt. Порівняно з комерційними матеріалами Pt / C, структурні тонкі плівки Pt-C, отримані методом магнетронного напилення на поверхню МПШ, забезпечують майже однакову ефективність анодних процесів (для реакції окислення водню) та приблизно половину для катодних процесів, з незначним кількісним вмістом благородного металу, майже на два порядки менше платини на одиницю площі в порівнянні з комерційним. Максимальна активність для водневого електроду - це широкий діапазон концентрацій Pt (8,3-12,2 ат. %), але для забезпечення довготривалої стабільності окислення водню необхідне певне мінімальне значення близько 10 ат. %. Для катодного електроду ПК було знайдено оптимальну концентрацію 11 ат. %. Загальна ефективність при електрохімічному перетворенні такої системи, обмежена швидкістю РВК, але зміна тиску дозволяє суттєво отримати питому потужність на рівні комерційних електродів ПК.

Питома потужність на одиницю благородного металу ПК з полімерним електролітом (ефективність використання платини в ПК) на основі МК з тонкоплівковими Pt-C електродами, одержаних методом магнетронного напилення, і які містять вищеописані оптимізовані кількості благородного металу, здатна досягати надзвичайно високих значень 25 кВт г<sup>-1</sup> (платини) безперервно протягом періодів, що перевищують 24 години. Цю ефективність використання платини можна покращити за рахунок підвищення тиску в комірці до 4,25 бар, отримуючи 55 кВт г<sup>-1</sup> (відповідно до маси платини).

Для більш детального аналізу тонкоплівкового композиту Pt-C проведено систематичні дослідження активності такого матеріалу в анодних та катодних процесах ПК. Наноструктурні каталітично-активні тонкі плівки Pt-C в межах відповідної товщини від 2 до 150 нм наносили на вуглецевий

папір Sigracet 29BC методом магнетронного напилення. Загальний вміст Pt в тонких плівках коливався в межах 0,67-58,8 мкг см<sup>-2</sup>, як визначено з х-ФЕС аналізу. Ці тонкоплівкові КШ були досліджені як електроди ПК з полімерним електролітом для одержання відповідних залежностей питомої потужності від кількісного вмісту платини в КШ. Морфологічні та структурні особливості досліджували методами ПЕМ, СЕМ, ОДЕ.

Даний матеріал може бути ефективно використаний для зменшення кількісного вмісту благородних металів в катодному електроді ПК з полімерним електролітом, однак все ще залишаються питання по терміну експлуатації ПК за високих потужностей.

Концепція одноатомного каталітично активного центру пропонує максимальну ефективність використання благородних металів для розробки недорогих каталітичних матеріалів. Автори узагальнюють властивості нових матеріалів, що містять атомно-дисперсну Pt [135]. Розподіл розмірності наночастинок платини є найважливішими характеристиками такої гіпотези та одним із ключових факторів, що визначають каталітичну активність матеріалу. Із збільшенням ступеня дисперсності активного металевого каталітичного компонента зростає і частка атомів, що виявляються на поверхні, доступних для електрохімічної реакції.

Крім більшої питомої площі каталітично-активного матеріала, більша кількість поверхневих ділянок з низькою координацією з підвищеною реакційною здатністю приносить додаткову перевагу його каталітичній активності.

Наша кінцева мета - отримати стабільну ефективність електрохімічного процесу для високодисперсної платини з максимальною величиною питомої потужності. Композиційний матеріал Pt-C є перспективним, що повністю відповідає цій цілі [161]. Тому отримання даних з оптимізації КШ, структурних особливостей, впливу тиску та температури, дозволить визначити

граничні кількості каталітично-активних центрів для ефективного проходження електрохімічного перетворення за умов низького кількісного вмісту благородних металів.

Для отримання КШ електродів ПК з полімерним електролітом використано лише метод магнетронного напилення, електроди ПК не містять гідрофільного компонента протон-обмінної мембрани.

Використовуючі отримані з попереднього розділу даних та експериментальних результатів обґрунтовано, що ПК з полімерним електролітом, - це складна система, яка залежить від хімічного та структурного середовища ПК. Поперше на нього впливає склад КШ, умови роботи ПК, таких як температура та напруга, якість та подача палива і окиснювача, виведення утвореної води внаслідок електрохімічного перетворення. Оскільки саме примембранна область відповідає за успішність процесів окисно-відновних реакцій, то головні вимоги ефективності ПК при тонкоплівкових каталітично-активних електродах належать структурі самого КШ чи її носія, як у випадку простого осадження методом магнетронного напилення без йономерного шару чистої платини на високорозвинений проміжний шар-носій.

Оптимізація платини з вмістом менше ніж  $1 \text{ мкг на см}^{-2}$  надає порівняно просту і чітко визначену підготовку каталітичного матеріалу [143, 144], коли дисперсія КШ наносилась на комплексний субстрат  $\text{CeO}_y / \text{CN}_x / (\text{C} + \text{ФЕП})$ . Максимальна питома потужність була досягнута з приблизно при значеннях  $8\text{-}10 \text{ мкг см}^{-2} \text{ Pt}$  на аноді і  $50\text{-}85 \text{ мкг см}^{-2}$  на катоді. В цьому випадку істотне поліпшення каталітичної активності платини досягалось наявністю двох компонентів:  $\text{CeO}_y$ , який стабілізує протікання реакції окислення водневого палива та запобігає скупченню дисперсних частинок платини, та електропровідний шар  $\text{CN}_x$  захищає каталітично-активні центри від хімічної

корозії. В такому типі КШ відбувається додавання матеріалу платини до компонентів шару-носія.

Збільшення швидкості катодних процесів може досягатись легуванням платини перехідними металами (Ni, Co, Fe, Cu, Sc, Y та ін.), що зумовлює підвищення активності новоутвореного матеріалу відносно активності чистої Pt [162-164]. У випадку композиту Pt-C ми припускаємо легування Pt за допомогою C, C-N, CO матеріалів під час сумісного осадження з мішеней C та Pt.

Зосередимось на дослідженні структури Pt-C та оптимізації такого матеріалу для застосування у якості безйонних КШ електродів ПК з полімерним електролітом.

Для вивчення морфологічного ефекту тонкоплівкових електродів Pt-C ми використовували дві різні підкладки: плоска кремнієва пластина (Si) та вуглецевий папір з гідрофобним мікропористим шаром Sigracet 29BC. На відповідні субстрати методом магнетронного напилення осаджували плівки каталітично-активної системи Pt-C. Дослідження проводили за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа. Відповідні ПЕМ зображення різних товщин композиту Pt-C на цих двох субстратах зображені на рис 3.39. Для порівняння дано товщину плівки 25 нм на Si пластині та Sigracet 29BC, та товщини 50 і 75 нм на Si пластині та Sigracet 29BC відповідно.

З ПЕМ-зображень можна спостерігати розподіл частинок (кластерів) Pt в діапазоні 1-3нм в об'ємі композиту Pt-C. Магнетронне напилення суміші Pt і C в атмосфері Ar утворює однорідну шорсткість у всьому об'ємі. Збільшення товщини від 25 нм до 50 нм на плоскій пластині Si дещо збільшує шорсткість. І більш виражений ефект спостерігаємо при зростанні товщини плівки на мікропоруватому шарі Sigracet 29BC, який сам по собі має достатньо розвинену поверхню, а при осадженні на ньому КШ методом одночасного напилення Pt і C, величина шорсткості утвореного композиту зростає.

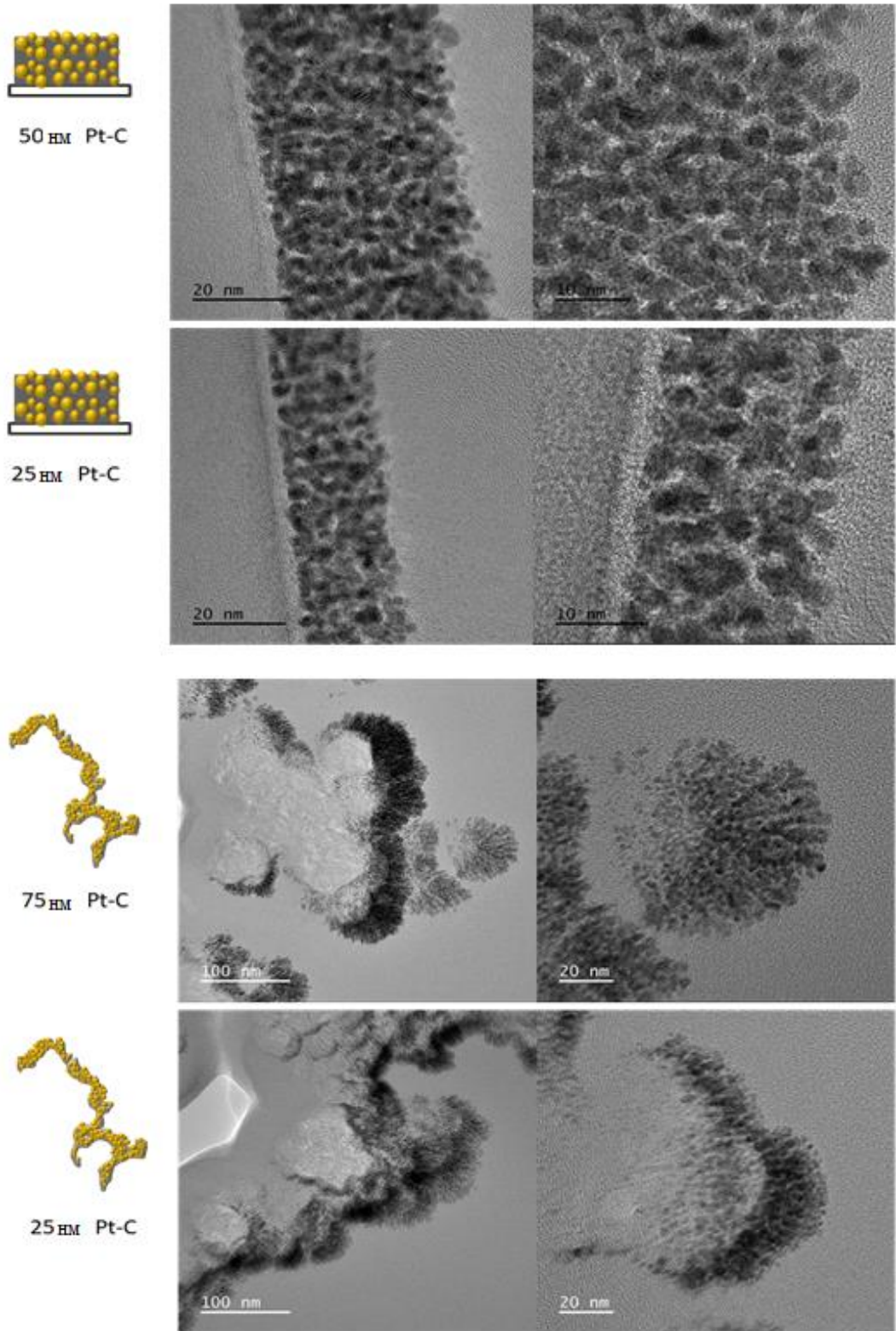


Рисунок 3.39 - Зображення ПЕМ композиту Pt-C (товщиною 25 нм і 50 нм) на плоскому Si та на SigraSet 29BC (товщина композиту Pt-C 25 нм і 75 нм)

Збільшення товщини від 25 нм до 75 нм так само збільшує шорсткість і пористість КШ.

Зазвичай пористі або сильно дисперсні металеві конструкції термодинамічно нестабільні, тому платина має природну схильність до впорядкування та злиття частинок при термічній або електрохімічній активації [165, 166]. Цього слід уникати, якщо низько узгоджені ділянки поверхні відповідають за високу активність каталітичного матеріала. Відомо, наприклад, що наночастинки платини, леговані іншими перехідними металами [167], менш схильні до поверхневої дифузії порівняно з чистою Pt. Використання легуючого компонента може змінити характер розподілу наночастинок на підкладці. Наявність оксидів [161] та аморфних фаз перехідного металу між частинками сплаву [166,168] також може запобігти їх агломерації. У нашому випадку таку роль стабілізації дисперсії Pt бере на себе вуглецева основа з магнетронним осадженням та утворенням оксидних та нітридних основ із залишкової атмосфери. Останнє спостерігається при хімічному аналізі одержаної методом магнетронного напилення тонкої плівки Pt-C за допомогою x-ФЕС (рис. 3.40.). Крім платини та вуглецю, реєструються також в деякій кількості кисень та азот.

У всіх зразках Pt-C товщиною 2-150 нм платина виявлена переважно в металевому стані (дублет із складовою  $4f_{7/2}$  при 71,1 eV, що відповідає суцільній Pt, позначений Pt<sup>0</sup>) з фотолектронних спектрів (рис. 3.40а). Як можна спостерігати на рис. 3.40.б, типовий пік, розташований при енергії зв'язку 284,3 eV, може бути віднесений до зв'язку C-C з гібридним вуглецем  $sp^2/sp^3$  в спектрі C 1s композиту Pt-C, а інші чотири піки представлені при більшій енергії зв'язування можуть бути віднесені до наступних функціональних груп вуглецю: C-C (284.3 eV), C-N (285.4 eV), C = O (287.7 eV) та O-C=O (289.8 eV). На рис 3.40.в показані репрезентативні спектри x-ФЕС типового спектру N 1s, з яких піки 398,2 eV, 399,8 eV, 401,4 eV та 403,9 eV асоційовані з піридиновим, пірольним, графітовим (quarternary) та окисленим азотом (pyridinic N-O).

[169]. У даному випадку азот може розглядатися як вуглецевий допант n-типу, що призводить до утворення неупорядкованих вуглецевих наноструктур та / або дарує вуглецю електрони. [170] Спектри x-ФЕС рівня O 1s, показані на рис.2.41 г. Відносну атомну концентрацію Pt і N, O, C розраховували з інтенсивності x-ФЕС ( $I_x$ ) згідно наступного рівняння (3.1). В зразках з різною товщиною (5-150нм) відповідні атомні концентрації для елементів Pt, O, C, N варіювалися в наступних інтервалах: Pt від 11 до 13.7 ат. %, O від 14.8 до 19.9 ат. %, C в межах 62.1-71.1 ат. %, та N від 3 до 5.4 ат. %.

У дослідженні КШ з наднизьким вмістом чистої платини нанесеного на різні субстрати ми виявили стабільну реакцію окислення водню (РОВ) лише у випадку складних поверхневих структур  $\text{CeO}_y / \text{CN}_x / (\text{C} + \text{ФЕП})$ , що пояснювало взаємодію між Ce та Pt та відмітили кращу стійкість до хімічної корозії, проміжного шару  $\text{CN}_x$  на підкладці [143]. Але як було показано [139] тонкоплівкові Pt-C електроді з низьким вмістом Pt як на катоді так і на аноді ПК з полімерним електролітом показали відмінну стабільність роботи в режимі постійного струмі протягом тривалого випробування 250 годин.

Якщо відбувається зниження початкової ефективності перетворення, в першу чергу це пов'язують із змінами структури КШ, а саме так званої деградації каталітичного матеріала, коли відбувається процес прямого електрохімічного окислення з утворенням йонів Pt ( $n+$ ) [171], або внаслідок утворення оксидів на поверхні через взаємодію платини з водою або безпосередньо з киснем. У той же час, якщо внесок прямого окислення платини стає помітним лише при  $E > 1,2 \text{ В}$ , взаємодія з водою починається навіть при  $E = 0,8 \text{ В}$ , що відповідає умовам роботи ПК катода при низьких рівнях питомої потужності [172].

Описані процеси приводять до зменшення поверхні платини і, як наслідок, втрати активності. Йони Pt ( $n+$ ) можуть бути надалі відновлені на поверхні наночастинок платини при потенціалах 0,6 В.



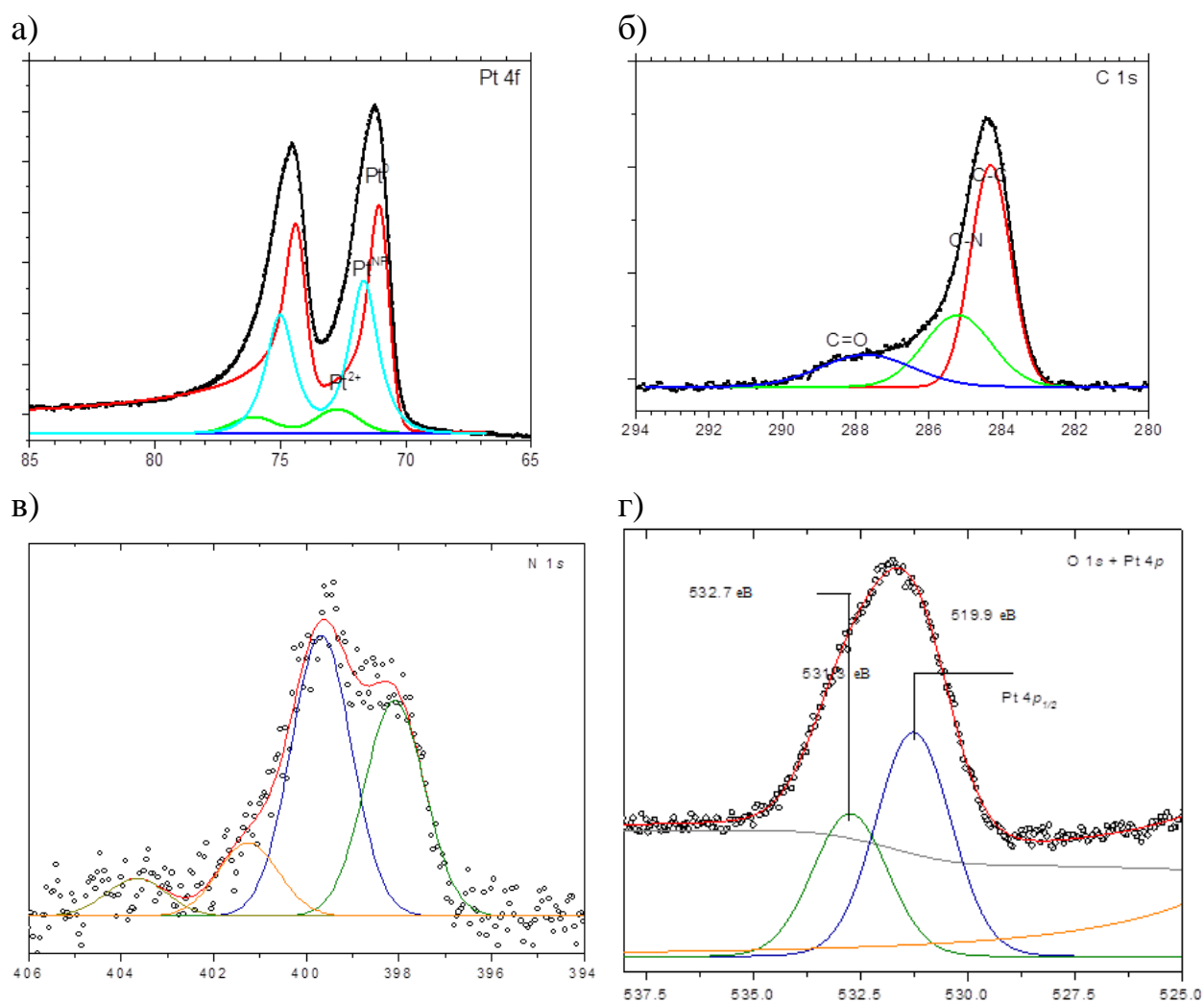
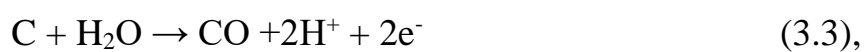
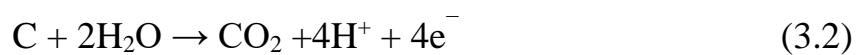


Рисунок 3.40 - Спектри Х-ФЕС рівня Pt 4f, C 1s, N 1s, O 1s тонких плівок Pt-C, що формуються методом магнетронного напылення

Іншим фактором деградації активних шарів є хімічна корозія високодисперсного вуглецевого носія, яка протікає згідно з наступними рівняннями [173]:



реакція (3.2) починає протікати при потенціалах більш позитивних ніж 0,207 В. Окислення сажі до CO (реакція (3.3)) починається з потенціалу 0,518 В, яку

ми спостерігали при мас-спектрометричних дослідженнях на кисневому електроді ПК з полімерним електролітом. У зв'язку з низькою швидкістю реакцій (3.2) і (3.3) впливом хімічної корозії зазвичай нехтують при нормальних умовах функціонування ПК і вважається, що вуглецевий носій практично не окислюється. Однак встановлено, що корозія сажі значно прискорюється у разі частих циклів увімкнення / вимкнення, а також при підвищенні температури або часткового тиску кисню. За допомогою мас-спектрометричних досліджень, ми можемо виключити деградацію вуглецевої сполуки тонкоплівкового каталітично-активного шару Pt-C.

Для дослідження функціональних властивостей композиту Pt-C з метою кращого розуміння та кількісного визначення виснаження вуглецю в електрохімічному середовищі паливної комірки було застосовано вже раніше описану методику мас-спектрометрії з одночасним вимірюванням електричних характеристик [129]. Зміна кількості вуглекислого газу та величини густини струму при протіканні окисно-відновних реакцій РОВ, РВК, РУВ та РУК були перетворені на швидкість травлення вуглецю, що походить з тонкоплівкового каталітичного шару. Як на водневому так і на кисневому електродах ПК (анод і катод) не було виявлено жодного травлення вуглецю, в діапазоні від 0 до 2,5 В. Під час досліджень спостерігали зменшення пікового рівня води паралельно із зростанням піків  $H_2$  та  $O_2$  при напрузі на комірку більше 1,5 В, що відповідає режиму електролізу води та реакціям утворення кисню та водню. Формування такої структури КШ можливо за рахунок часткового кисню та азоту що захищає вуглецеві сполуки від руйнування. Каталітично активні тонкоплівкові шари були нанесені безпосередньо на мембрану Nafion, аби виключити всі вуглецеві компоненти, які можуть вплинути на результат. Електрод з газовими каналами було виготовлено з титанової пластини та покриттям з TiN, роль газодифузійного шару виконувала титанова сітка з платиновим покриттям.

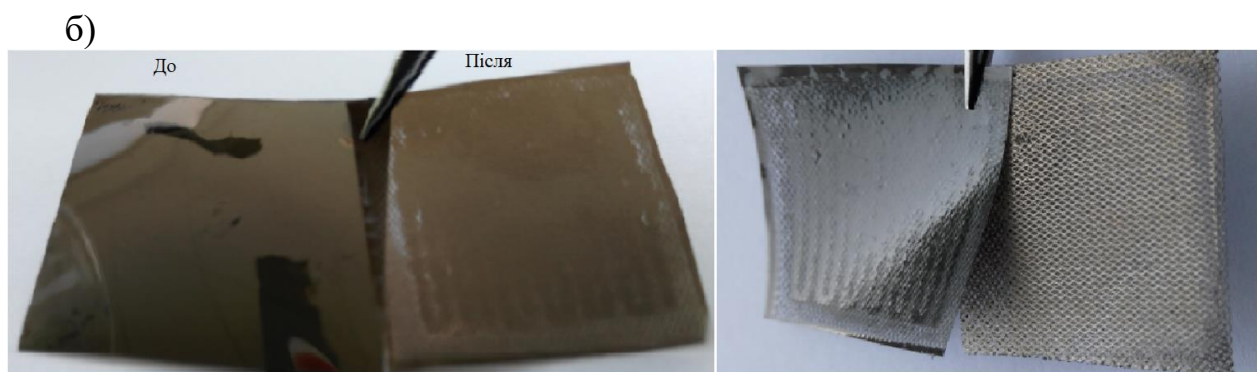
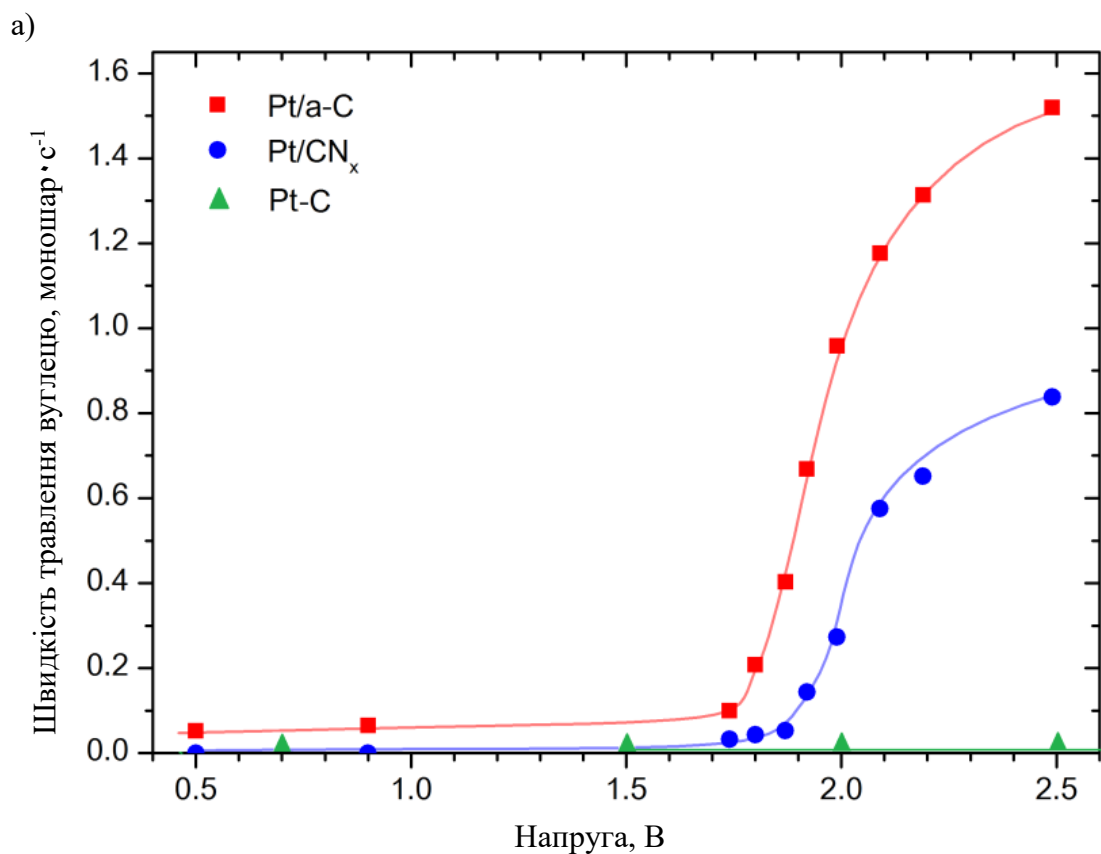


Рисунок 3.41 - Залежність швидкості травлення вуглецю на кисневому електроді ПК від напруги для КШ а): Pt-aC (червоний колір), Pt-CN<sub>x</sub> (синій), композит Pt-C (зелений колір) та фотографії матеріалу Pt-C нанесеного безпосередньо на мембрану розміром 2x2 см, до та після тестів на корозію б)

Для чистоти експерименту активність платини на титановій сітці перевіряли без тонкоплівкових шарів Pt-C. Відмітимо, що процес електролізу з таким шаром відбувався, але активність платинового шару на сітці була низької, на рівні реєстрації протікання реакції електролізу. При дослідження

КШ з Pt-C не було виявлено жодного сигналу, що відповідає потенційному травленню тонкої плівки в межах всього діапазону прикладеної напруги. На рисунку 3.41 відображено криві травлення на стороні катода з описаних раніше тестів тонкоплівкової платини на аморфному вуглеці, вуглеці легованому азотом, та показано криву швидкості травлення каталітично активного композиту Pt-C (зеленим кольором) та показано фотографії зразків до та після випробувань. Як можна побачити з фотографій, зразки після дослідження на корозію залишаються майже незмінними, можна розрізнити лише деякі пошкодження після роз'єднання шару композиту від титанової сітки. І ці пошкодження, тобто частини шару знаходяться саме на сітці.

#### **3.2.4.1. Відмінність КШ з чистої платини та композиту**

Тонкоплівкові КШ, що містять лише Pt-C, нанесене на газодифузійний шар Sigracet 29BC з різним вмістом благородних металів (товщиною), досліджували як електроди ПК з полімерним електролітом (анод або катод) з еталоном, утвореним з порошкового каталітичного активного матеріалу Pt-C, кількісний вміст платини якого становив  $300 \text{ мкг Pt cm}^{-2}$  (Fuel Cell Store). У всіх випадках Nafion 212 використовували як електроліт для формування МК з експериментальними електродами.

Головною перевагою композиту Pt-C під час сумісного напилення є кількісний вміст Pt, який за результатами x-ФЕС даних зменшується у 6-8 разів відносно суцільної платини. Визначальним також виявилось висока шорсткість композиту Pt-C, яку відносимо до значної властивості утвореного композиту. Такий ефект дозволяє працювати в більш широкому діапазоні товщини (до 150 нм), коли у випадку осадження чистої Pt межа ефективного шару відповідної товщини плівки становить 40-60 нм для сторони катода [103].

Зображення СЕМ на рис 3.42 на підкладках Sigracet 29BC відображає поверхневу структуру такого осадження для вмісту платини 13,7% для зразків з різною еквівалентною товщиною наплення.

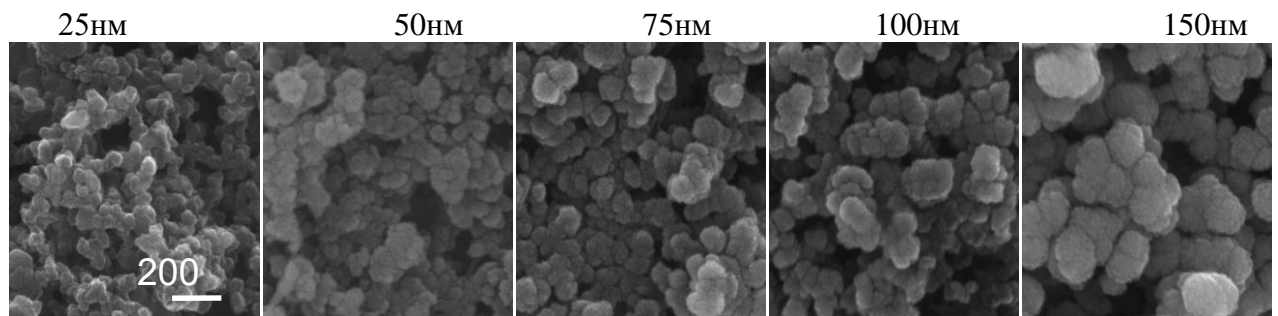


Рисунок 3.42 - СЕМ-зображення тонкоплівкового Pt-C композиту на Sigracet 29BC з еквівалентною товщиною каталітичного матеріала 25-150 нм. Зображення представлені з однаковим збільшенням

На рисунку 3.43 відображено головну відмінність між тонкими шарами чистої Pt і композитом Pt-C.

Замінюючи КШ «об'ємної» Pt на матеріал композиту Pt-C зменшуємо кількість Pt, при цьому дисперсія каталітичного матеріала суттєво покращується за рахунок шорсткості. В реальних тестах ПК з полімерним електролітом кисневий електрод якого сформовано тонкоплівковими КШ з чистої платини та композита Pt-C (11 % Pt), еквівалентна товщина плівки складала 2 нм (рис. 3.44). При порівнянні поляризаційних кривих цих КШ за однакових умов тестування можна визначити схожу поведінку та ефективність електрохімічного перетворення. Але в діапазоні напруги 1-0,55В, що відповідає значенню роботи ПК, композит Pt-C проявляє кращу реакційну здатність до реакції відновлення, яка перевищує чисту платину, в той самий час для досягнення вищих питомих потужностей платиновий КШ має більшу реакційну здатність, а отже і швидкість протікання реакції. Крім того, пориста структура композиту Pt-C має перевагу у випадку підвищення тиску в

осередку електрохімічного перетворення. Для чистих тонких плівок Pt збільшення тиску підвищує ефективність лише на 15-25% з подальшим зниженням ефективності ПК.

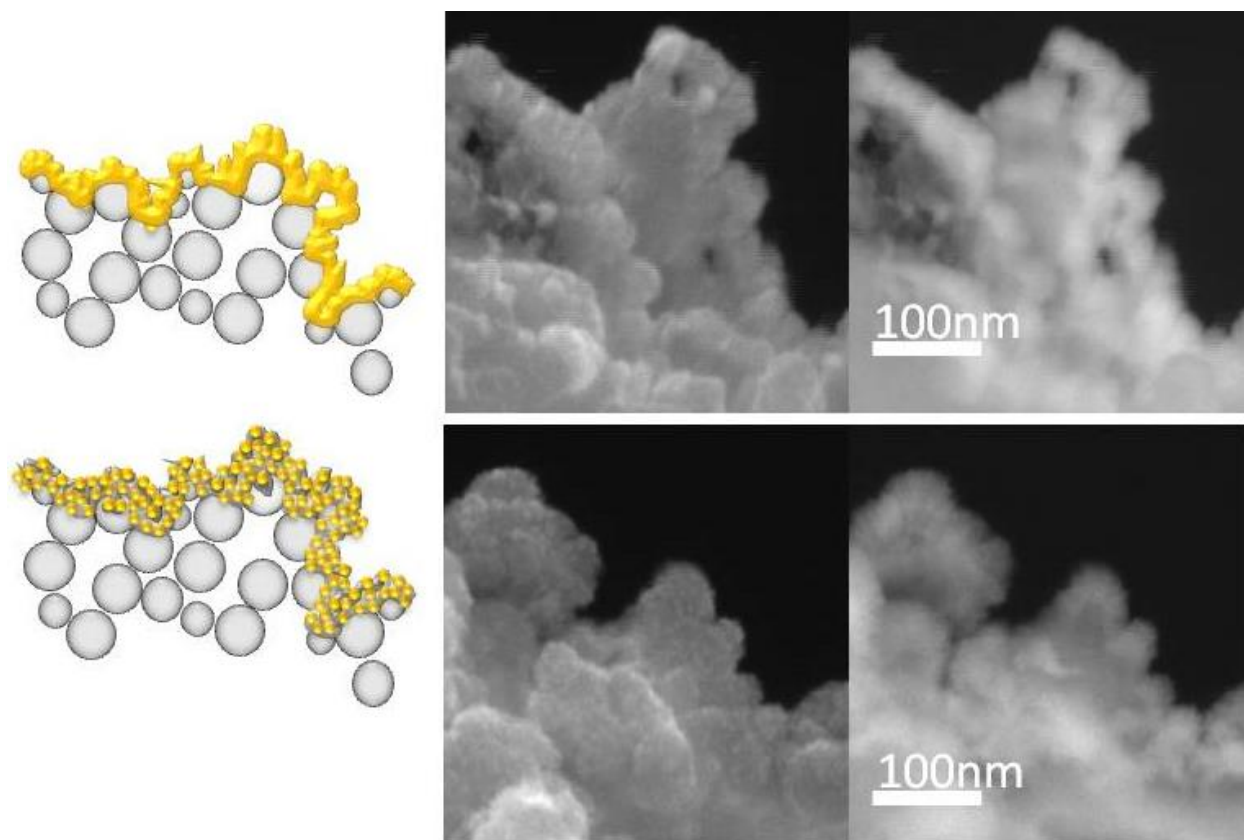


Рисунок 3.43 - Схематична модель та відповідні СЕМ зображення поперечного перерізу (режим розсіяних електронів) розподілу Pt на електродах ПК: тонка плівка Pt (еквівалент товщина 30 нм) та композит Pt-C (товщина 25 нм) (знизу)

Нанопоруватий КШ в композиті Pt-C при збільшенні тиску забезпечує вищу швидкість РВК та проникнення окиснювача до каталітично-активних центрів. Тим не менш, з тривалого (більше 300 годин) тесту тонкоплівкового КШ на основі Pt-C в режимі постійного струму, можна визначити що реакційна здатність композиту з часом збільшується.

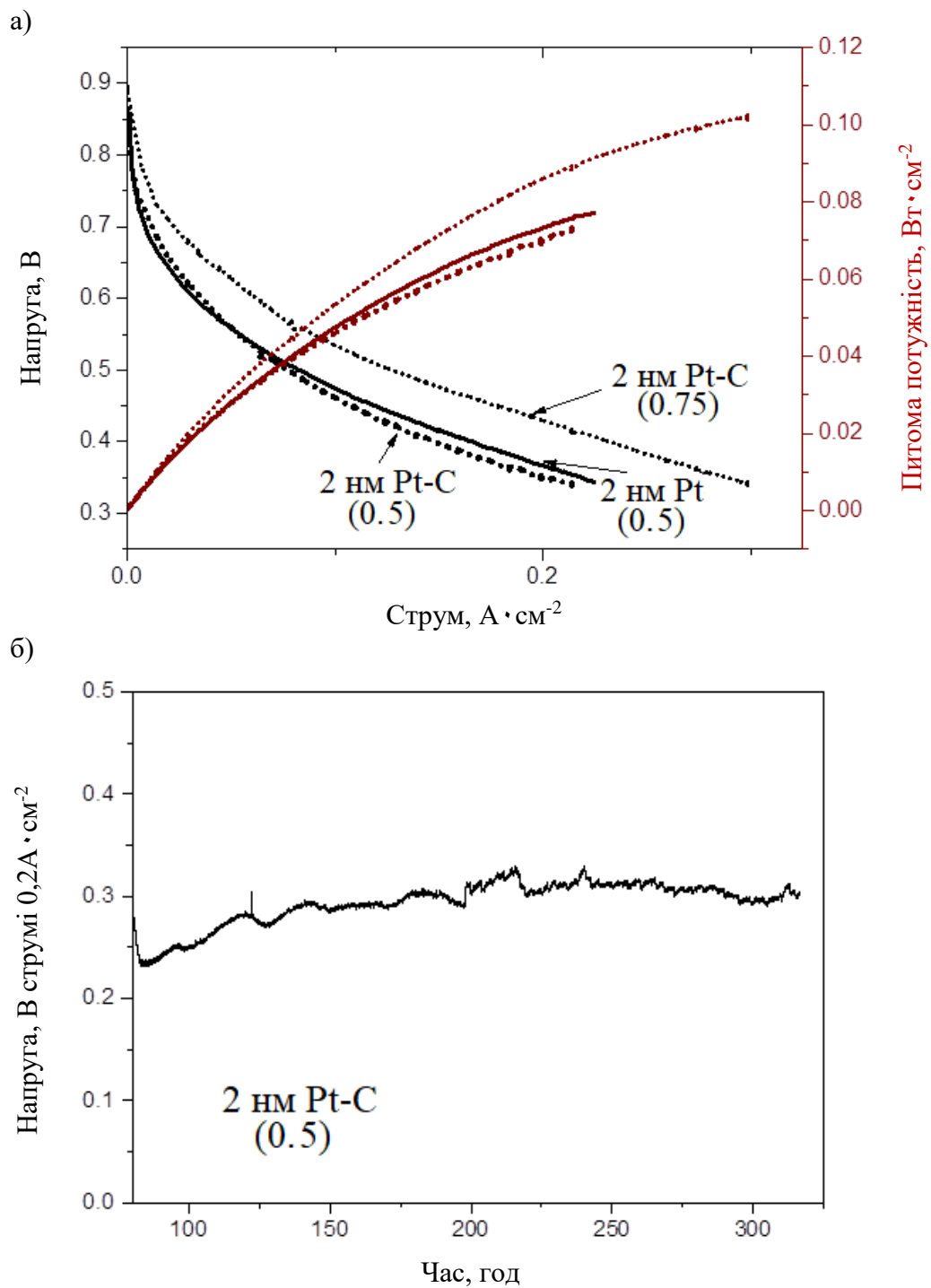


Рисунок 3.44 - Поляризаційні криві тонкоплівкових кисневих електродів ПК з полімерним електролітом: а) суцільної Pt (2нм) та композиту Pt-C (2нм). Анод - 300 мкг Pt см<sup>-2</sup>, електроліт - Nafion 212; б) часова залежність напруги ПК з тонкоплівковим Pt-C (2 нм) катодом в режимі постійного струму 0,2 А см<sup>-2</sup>

Тест на стабільність такої структури з надтонким шаром каталітично-активної платини було проведено для перевірки в реальних умовах роботи, оскільки для такого тонкого КШ навіть незначне утворення води в наслідок електрохімічного перетворення може блокувати каталітичні центри. Дані ефективності КШ з еквівалентом тонкої плівки (2 нм) Pt-C протягом 300-годинний тест в режимі постійного струму  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$  представлений на рис.3.44 б. Кількісний вміст Pt у 2 нм композита Pt-C становить 11% (ат.) і відповідає значенню  $0,6 \text{ мкг Pt cm}^{-2}$ . Такий тест дозволяє побачити ефективність використання платини в реальних умовах ПК.

Для детального дослідження впливу вмісту платини на ефективність РВК та можливого застосування для РОВ було отримано характеристики питомої потужності для різних товщин КШ. Паливну комірка з МК на основі мембрани Nafion 212 з експериментальним анодом / катодом Pt-C (кількісний вміст Pt становив  $1,9\text{-}65 \text{ мкг cm}^{-2}$ ) та комерційним порошковим катодом / анодом Pt / C ( $300 \text{ мкг cm}^{-2}$ ) досліджували на ефективність катодних / анодних процесів, використовуючи чисте паливо  $\text{H}_2$  та окиснювач  $\text{O}_2$ . Тиск у комірці був постійним для всіх досліджень і підтримувався на рівні 1,5 бар (0,5 бар надлишкового тиску). На кількісний вміст Pt, тобто максимальну концентрацію Pt в зразках, впливала кількість проводів-мішеней розташованих на мішені вуглецю Pt-3 та 4 та товщина осаджуваного шару Pt-C. Для анодних електродів всі зразки товщиною  $\geq 50 \text{ нм}$  досягли максимальних значень питомої потужності  $0,95 \text{ Вт cm}^{-2}$  [103, 138]. На рис 3.45 а показані поляризаційні криві досліджень ПК з вмістом платини 11 % з композитом Pt-C на стороні катода. Максимальна потужність  $0,45 \text{ Вт}$  для серії зразків представлена у вигляді поляризаційних кривих з вмістом платини 11 % та 12,2 % в залежності від товщини КШ представлена на рис 3.45б. Цей результат досягається кожною серією зразків з концентрацією Pt 11 і 12,2 % з товщиною КШ вище 25 нм.



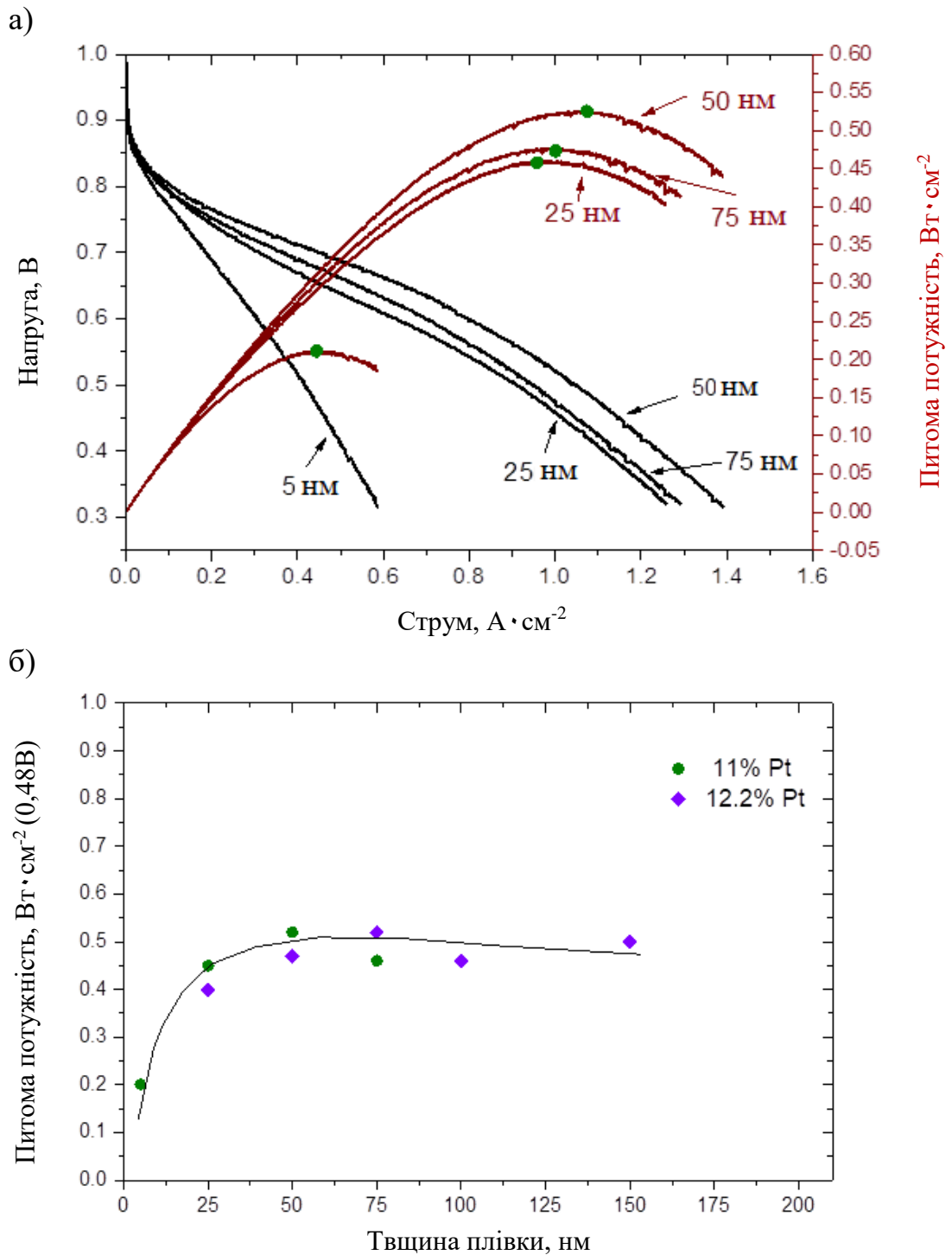


Рисунок 3.45 - ВА-криві для зразків Pt-C в діапазоні товщин 5-75 нм з паливом  $H_2$  та окиснювачем  $O_2$ ; б) залежність питомої потужності ПК від товщини тонкоплівкового кисневого електроду ПК з КШ на основі Pt-C

На відміну від суцільної платини маємо суттєве покращення використання платини не лише для РВК але й для РОВ, яке можливе завдяки отриманню високої дисперсності, що забезпечується методом магнетронного напилення такого матеріала. Порівнюючи з осадженням чистої Pt, такий композит Pt-C не потребує складного субстрату  $\text{CeO}_y / \text{CN}_x / (\text{C} + \text{ФЕП})$  для забезпечення стабільної реакції РОВ при наднизькому вмісті благородного металу [144].

На жаль збільшення товщини КШ не впливає на максимальну питому потужність, але й не має чітко вираженого максимуму, як це спостерігалось у випадку осадження чистої Pt [143]. Такий ефект пояснюється поруватістю самого композиту Pt-C (рис. 3.39, рис. 3.43).

Для ефективного використання даного каталітичного матеріалу в ПК з полімерним електролітом оптимальне значення товщини КШ методом магнетронного розпиленого становить 50 нм. Подальше збільшення вмісту Pt-C не впливає на абсолютну вихідну потужність ПК.

Але з точки зору використання методу магнетронного напилення в промисловості, даний каталітично-активний матеріал (Pt-C) має суттєву перевагу відносно чистої платини, оскільки не має вираженого піку по ефективності. При формуванні великих зразків методом магнетронного напилення можуть бути великі різниці товщини осадженого шару за рахунок крайових ефектів, або розташування мішені відносно зразка.

Вплив температури на ефективність електрохімічного перетворення на МК ПК, складеним з тонкоплівковим Pt-C анодом (25нм) і катодом (25нм) від кімнатної температури до 80 °C і вигляді відповідних поляризаційних кривих представлені на рис. 3.46. Ефективність зростає при підвищенні температури від 30 до 70 градусів.

У випадку температури ПК на рівні 80 °C (рис. 3.46 а) червона крива, ми спостерігаємо зниження питомої потужності ПК на першій половині кривої вольт-амперної характеристики та збільшення швидкості електрохімічного перетворення при напрузі менше 0,6 В.

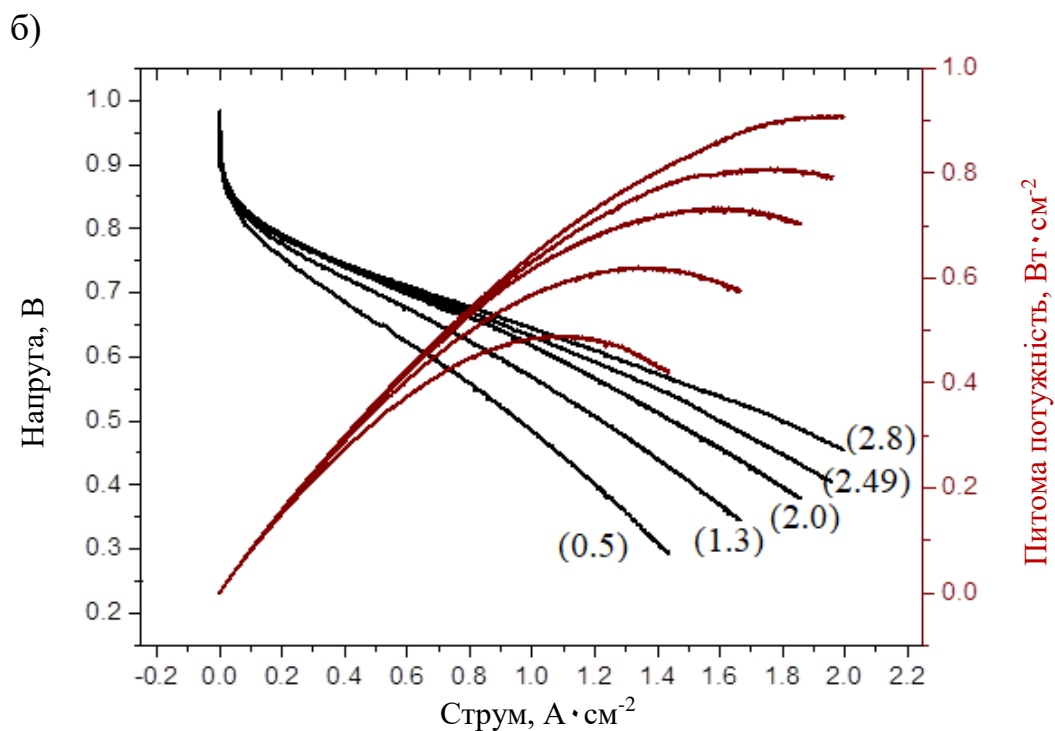
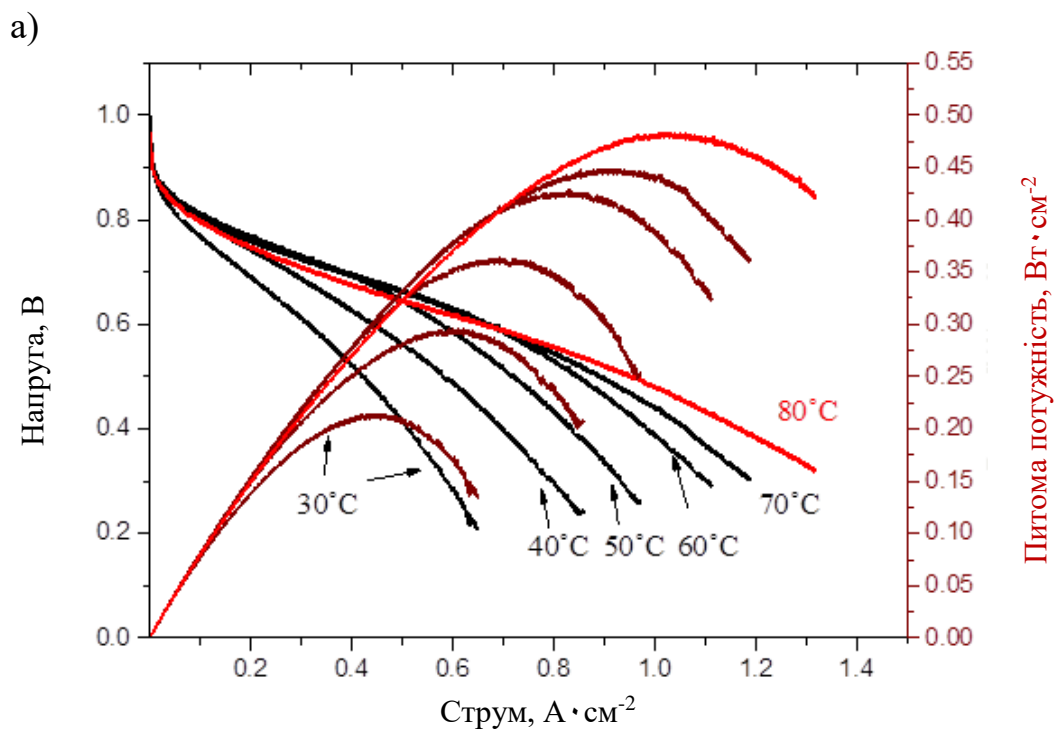


Рисунок 3.46 - Залежність питомої потужності МК з Pt-C електродами від а) температури; б) тиску (позначено в дужках в Па 10<sup>5</sup>), паливо та окиснювач Н<sub>2</sub> і О<sub>2</sub>.

Позитивний ефект зворотного тиску з кращою дифузією в КШ на всьому діапазоні поляризаційних кривих відображено на рис.3.46 б.

Це можна пояснити наявною пористою структурою (ПЕМ, СЕМ зображення) отриманою при формуванні каталітично-активного шару Pt-C, збільшення тиску позитивно впливає на дифузію та реакційну здатність, при цьому протонну провідність скоріш за все забезпечують кластери води, що утворюються в нанопорах КШ на основі Pt-C.

Після тесту на стабільність протягом 250-годинного періоду роботи в режимі постійного струму  $1 \text{ A cm}^{-2}$  (рис. 3.38), отримано відповідні залежності реакційної здатності катодного електрода з наднизьким КШ утвореним композитом Pt-C 2 нм (рис. 3.44) та отриманих результатів оптимізації товщини цього каталітично-активного матеріала для анода ПК був складений МК із загальним вмістом Pt  $17,8 \text{ мкг cm}^{-2}$  (анод та катод  $8,4 \text{ мкг cm}^{-2}$ ), який досліджували в реальних умовах ПК з електролітом Nafion 212, при температурі  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  в режимі подачі палива та окиснювача  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  для отримання даних на стійкість процесів. Чудова стабільність відповідного тесту відображена на рис. 3.47. Тестування відбувалось протягом 900 год при параметрах циклу 30 хвилин  $0,4 \text{ A на cm}^2$  та 30 хвилин режим розімкненого кола. Зниження питомої потужності в циклі на стійкість та стабільність при постійному струмі спонукає розширити дослідження каталітично активного тонкоплівкового матеріала Pt-C. Активність катодної реакції для Pt-C відрізняється від того, що можна спостерігати для полікристалічної поверхні Pt [174]. Ця різниця, скоріш за все, обумовлена деякими відмінностями в поверхневій структурі або занадто сильною адсорбцією окисгенованих компонентів на дуже дрібних частинках.

Крім того, на активність РВК вуглецевих-платинових частинок також можуть впливати електронні властивості атомів Pt від вуглецю.

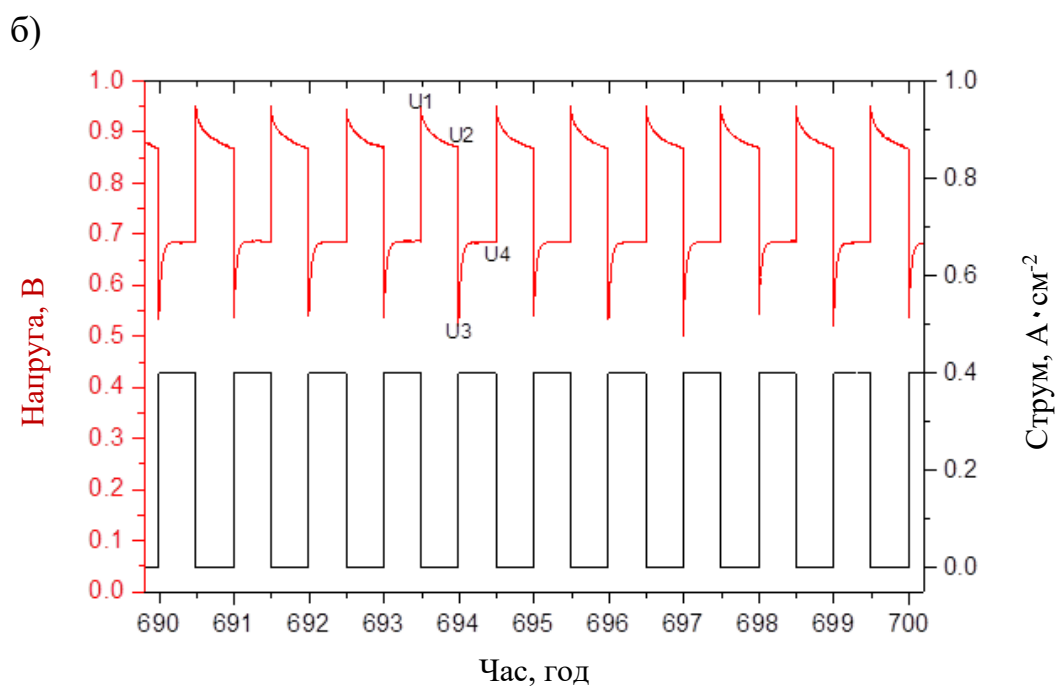
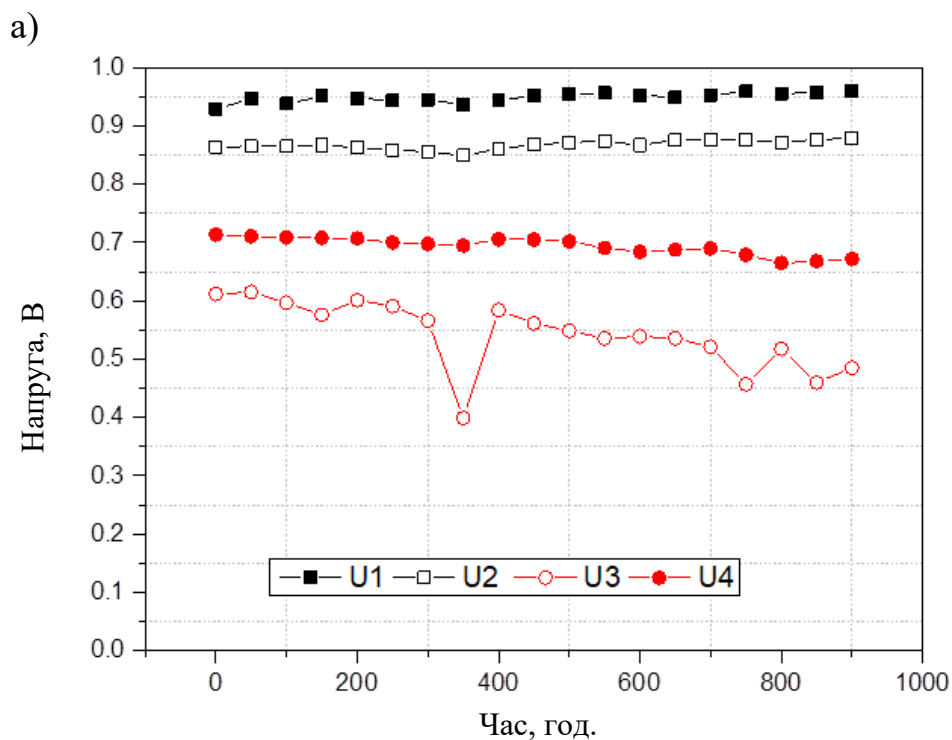


Рисунок 3.47 - Дані 900-годинного тесту ПК з полімерним електролітом: анод та катод  $8,4 \text{ мкг см}^{-2} \text{ Pt}$ , отриманий при циклічній реєстрації 30 хв  $0,4 \text{ А см}^{-2}$  та 30 хв режим розімкненого кола, тиск 3,0 бар (2,0 бар надлишкового тиску).

У нашому випадку для композиту Pt-C ми можемо розмірковувати про толерантні каталізатори. Завдяки механізму двофункціонального каталізу, подвійні та потрійні каталізатори (зокрема, PtRu, PtNi, PtMo та ін.) характеризуються меншою напругою окислення CO, ніж чиста платина.

Енергія зв'язування OH регулює активність РВК на каталітично-активних матеріалах на основі Pt. Інші непрямі параметри впливають на енергію зв'язування OH, такі як параметр решітки, центр діапазону d зв'язку і узагальнений координаційний номер.

Активність реакції кисневого електроду ПК для Pt може бути посилена шляхом зміни геометричної структури (атомних ансамблевих ефектів) та / або зміни електронних властивостей поверхневих атомів (електронні ефекти). Останнє можна налаштувати, легуючи Pt іншими металами. Бажаний ефект легування полягає в ослабленні енергії зв'язування OH за допомогою деформації та / або ліганду. Для кращого розуміння високої ефективності каталізатора Pt-C у конфігурації ПК, електроди були випробувані на активність РВК за допомогою техніки обертового дискового електрода (ОДЕ).

Тонкі плівки каталітично активних шарів чистої Pt і композиту Pt-C (11% вміст Pt) були осаджені безпосередньо на скловуглецеві диски (GC). Оскільки стандартна процедура тестів за допомогою методу ОДЕ зазвичай проводиться прямим осадженням з каталітичних чорнил, у випадку з магнетронним напиленням нового композиту для початку використовували товщину 200 нм, для перевірки механічного складання тонкоплівкового шару на скловуглецевому диску в електрод ОДЕ, на можливе пошкодження покриття. Оскільки процес перенесення не завдає механічних пошкоджень досліджуваних КШ, осаджених методом магнетронного напилення, (встановлено за допомогою оптичного мікроскопа), тому тонша плівка (еквівалент 25 нм) композиту Pt-C (11 % вмісту Pt) була нанесена на скловуглецевий зразок. Такі зразки проходили тестування на активність РВК

в насиченому  $O_2$  розчині  $0,1 \text{ M HClO}_4$  при параметрах  $25^\circ \text{C}$  та  $900 \text{ об / хв}$ , використовуючи швидкість сканування  $5 \text{ мВ / с}$ .

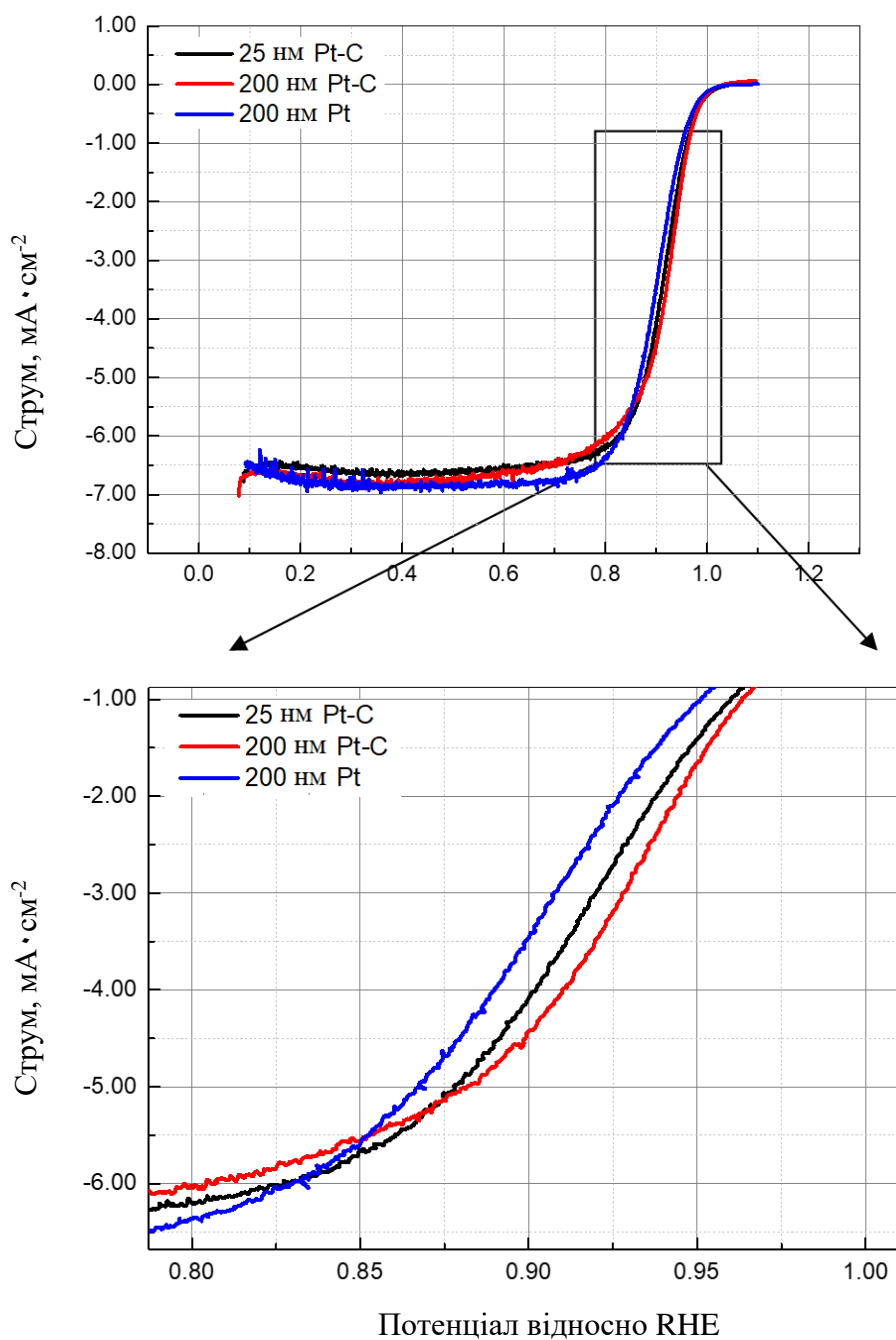


Рисунок 3.48 - Криві анодної поляризації РВК в насиченому киснем середовищі  $0,1 \text{ M HClO}_4$  при параметрах  $900 \text{ об хв}^{-1}$  для зразків  $200 \text{ нм Pt}$ ,  $200 \text{ нм Pt-C}$  і  $25 \text{ нм Pt-C}$ . Швидкість сканування:  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ .

На рисунку 3.48 представлені криві лінійної скануючої вольтамерометрії трьох КШ для виявлення залежностей у поведінці каталітичної активності РВК.

Половинохвильові потенціали для зразків 200 нм Pt, 200 нм Pt-C та 25 нм Pt-C складають 902 мВ, 921 мВ та 918 мВ відповідно. Обчислені густини кінетичного струму ( $I_k$ ) зведені в таблицю 3.5.

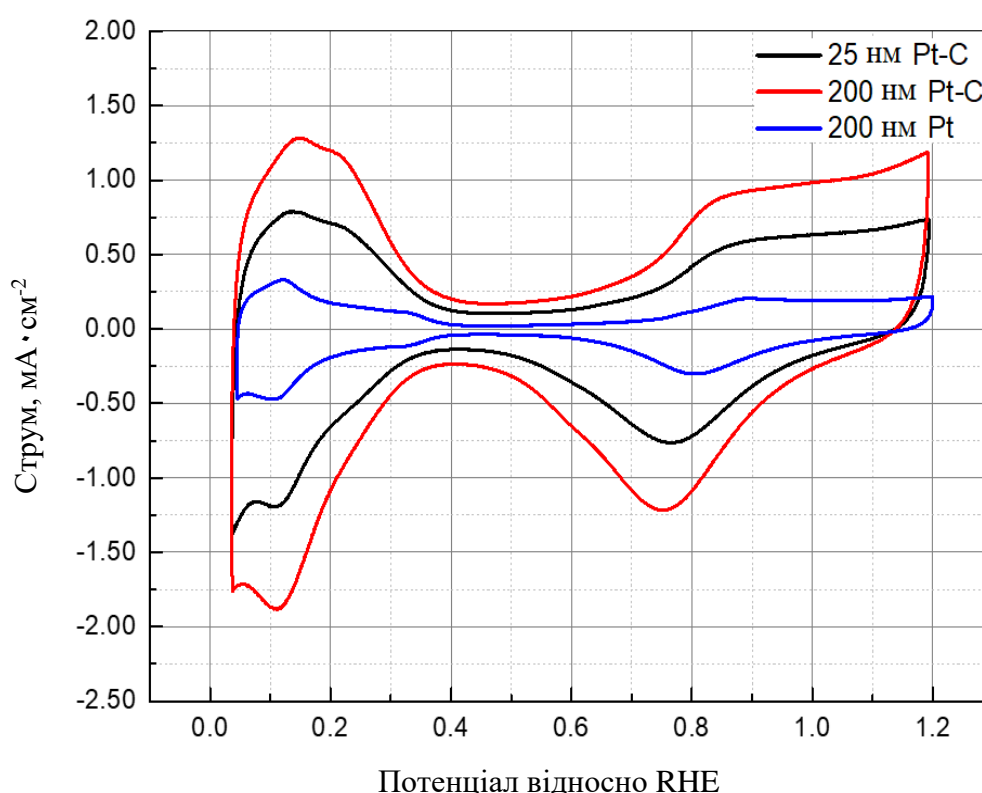


Рисунок 3.49 Криві циклічної вольтамерометрії CVs тонкоплівкових шарів 200 нм Pt; 25 нм, 75 нм та 200 нм Pt-C. Експеримент проведено у діапазоні від 0,05 до 1,2 В при швидкості сканування 50 мВ с<sup>-1</sup> в насиченому аргоні середовищі 0,1 М розчину НСІО<sub>4</sub> при кімнатній температурі.

Графік циклічної вольтамерометрії (CV) реєстрували для оцінки електрокаталітичних властивостей матеріалів композиту Pt-C та чистої Pt. На рис 3.49 представлено криві досліджуваних зразків, в діапазоні від 0,05 до 1,2



В при швидкості сканування  $50 \text{ мВ с}^{-1}$  в насиченому аргоні розчині  $0,1 \text{ М НСІО}_4$  при кімнатній температурі.

Електрохімічно активну поверхню (ЕССА) визначали для всіх зразків, використовуючи наступне рівняння;  $\text{ЕССА} = Q_{\text{H}}/(m \cdot c)$ , де  $Q_{\text{H}}$  - заряд десорбції водню, отриманий від анодної густини струму кривої CV між  $0,05$  і  $0,5 \text{ В}$ ,  $m$  – вміст каталітично-активної платини Pt на робочий електрод (КШ), а  $c$  приймається за адсорбцію моношару водню на Pt-електроді і дорівнює  $0,21 \text{ мС см}^{-2}$ . Параметри ЕССА випробуваних зразків зведено до таблиці 3.5. Для шарів з композиту Pt-C отримано значення ЕССА  $81,0 \text{ м}^2\text{g}^{-1}$  ( $200 \text{ нм Pt-C}$ ) та  $352,0 \text{ м}^2\text{g}^{-1}$  ( $25 \text{ нм Pt-C}$ ).


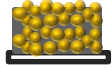
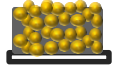
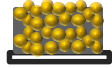
Велика кількісна різниця значень ЕССА між зразками  $25 \text{ нм}$  і  $200 \text{ нм}$ , пов'язана з незадовільним використанням каталітично-активних центрів у випадку товстих плівок, коли електрохімічна реакція не досягає нижніх шарів, як і у випадку реальних тестів на оптимізацію КШ (збільшення товщини КШ не призводить до збільшення величини питомої потужності ПК, але нанопорувата структура забезпечує надійне протікання реакції на кисневому електроді ПК). Зразки Pt-C демонструють більш високий коефіцієнт шорсткості порівняно з КШ суцільної Pt, який однозначно відноситься до більш високого рівня використання Pt за рахунок вбудованих вуглецевих структур в шарі композитного матеріалу, а також незаперечним фактом пористої структури КШ, що підтверджується зображеннями ПЕМ (Рис. 3.38). Результат реакційної здатності повторює поведінку в реальному тесті ПК, коли товщі тонкоплівкові шари (вищий вміст платини) відтворює таку ж поведінку електрохімічного перетворення. А суцільно тонка плівка Pt, має чітко виражений максимум при товщині  $40\text{-}60 \text{ нм}$ , і знижує питому потужність ПК із збільшенням товщини осаджуваної плівки. [144].

Наноструктурні композити Pt-C у якості КШ мають суттєву перевагу перед платиною Pt на вуглеці. Нанокластери Pt ( $0,5\text{-}7 \text{ нм}$ ), що включають

графенові структури (Pt / GNS), показали в 4 рази більшу густину струму (120 мкА см<sup>-2</sup>), ніж у Pt / Carbon Black (30 мкА см<sup>-2</sup>) [175].

Таблиця 3.5

Електрохімічні характеристики матеріалів Pt та Pt-C

	<b>200 нм Pt</b> 	<b>200 нм Pt-C</b> 	<b>50 нм Pt-C</b> 	<b>25 нм Pt-C</b> 
Вміст Pt см <sup>-2</sup>		70.4мкг	17.6мг	8.8мкг
Коефіцієнт шорсткості	13 см <sup>2</sup> Pt	57.4 см <sup>2</sup> Pt	25 см <sup>2</sup> Pt	31 см <sup>2</sup> Pt
ЕССА		81 м <sup>2</sup> ·гPt-1	142 м <sup>2</sup> ·гPt-1	352 м <sup>2</sup> ·гPt-1
Масова активність		246 мА·мгPt <sup>-1</sup>	525 мА·мг Pt <sup>-1</sup>	1967 мА·мг Pt <sup>-1</sup>
Специфічна активність			367 мкА·мг Pt <sup>-1</sup>	558 мкА·мг Pt <sup>-1</sup>
Діаметр частинок (теор. розр.)		3.5 нм	2.0 нм	0.8 нм
Діаметр частинок (експ., ПЕМ)		1-3	1-3 нм	1-3 нм

Присутність оксидів в композиті Pt-C, що пояснюється утворенням із залишкової атмосфери, позитивно впливало на питому активність та формування пористої структури. У дослідженні [176] вказується позитивний вплив оксиду графіту з вуглецевим сплавом на електрохімічні властивості. Раніше також повідомлялося про утворення структури nanoshell з максимум питомої активності в 190 мкА см<sup>-2</sup> при наявності 40% оксиду графіту. В підтвердження можливості таких даних можна віднести дослідження тонкоплівкових шарів чистої платини з високими показниками ЕССА,

методом магнетронного напилення [177-180], надкритичним осадженням  $\text{CO}_2$  [181], синтезом, легуванням, методом поліолу [182-184]. Про високу масову активність, яка відзначається в нашому експерименті повідомляється у роботах з графеном [185, 186]. Використання графену як шару-носія каталітично активного матеріалу також дає надзвичайно високе значення ECSA у [187]. Зведені результати представлені в таблиці 3.6. Зазначимо, що проведені експерименти проводяться в більшості випадків лише за допомогою вольамперометрії, як і тести на стабільність [182-187]. Відмітимо 200 годинний тест в реальній ПК з полімерним електролітом, який проводився для надзвичайно низького кількісного вмісту платини з катодним електродом ( $10 \text{ мкг см}^{-2}$ ) при постійній напрузі, але протягом всього часу дослідження реєструвалось зниження реакційної активності відновлення кисню. В нашому випадку, не виявлено жодного зниження ефективності при довготривалих тестах для тонкоплівкових шарів композиту Pt-C як для катодного електроду (3.44), так і МК з тонкоплівковими Pt-C анодом та катодом.

Збільшення вмісту каталітично активної платини в композиті Pt-C не дозволяє отримати вищі значення питомої потужності ПК, в більшості випадків це стосується реакції відновлення на катодному електроді. При збільшенні концентрації Pt більш як 15-20 ат %, поведінка такого каталітичного шару в реальних умовах ПК починає відповідати характеристикам, що отримані для суцільної платини. В першому наближенні це відповідає результатам наших попередніх досліджень по одночасному напиленню платини та вуглецю, коли матеріал платини переважає  $> 50$  ат. %. При такому складі, не спостерігалось формування поруватої структури.

Зазначимо, що формування поруватої структури композиту Pt-C методом магнетронного напилення також залежить від наявності атомів азоту в межах більш ніж 3 ат. %, коли спостерігається висока шорсткість поверхні, і цей ефект майже повністю нівелюється в зразках де азот складає менш ніж 1-2 ат. %.

## Огляд матеріалів з високими показниками електрохімічної поверхні

Тип/ Посилання	ЕССА ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Розмір Pt нм	Масова активність $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Метод нанесення	МК (А/К)	Електроліт	Питома потужність $\text{Вт/см}^2$ (паливо / окиснювач)	стабільність
NT nanopilars [154]	106.1	-		напилення	0.05 / 0.1	212	0.67	-
Pt-C 25 нм	352	1-3 (PEM)	1967	напилення	0.0085 / 0.0085	212	0.92 (4 Бар $\text{H}_2 / \text{O}_2$ )	250 / 450 год
Pt-C 50 нм	142	1-3 (PEM)	525	напилення	0.0085 / 0.017	212	0.75 (3 Бар $\text{H}_2 / \text{O}_2$ )	900 год
Pt/VXR (scCO <sub>2</sub> ) [158]	173	1.2 (XRD)		CO <sub>2</sub> осадження	-	-	-	-
Pt/C (Tanaka)	128	2 (XRD)		CO <sub>2</sub> осадження	-	-	-	-
Pt[155]	142.8164 (ESA $\text{cm}^2/\text{g}$ )			Напилення в 3 етапи, присутній Nafion	0.05 / 0.05 (0.015+ 0.015+ 0.02)	212	0.5517 ( $\text{H}_2$ / повітря)	-

Продовження таблиці 3.6

Pt1-N/BP [157]					0.08 / 0.01	212	0.68 (H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> )	200 год 0.5 В 80 °С
Pt/NCNTs [159]	122.25	2 (ПЕМ)		Поліольний метод				2500 циклів ВА
Ag-Pt/C [160]	119.43		864	Pt на полому Ag (Синтез)				Тест на прискорене старіння
Pt-G-1 [161]	110.72	1.7 (ПЕМ)	489.66	Синтез				
Pt <sub>1</sub> Au <sub>1</sub> /NG [162]	12.35		1847.1	Графен легований N як субстрат для Pt-Au				500 циклів ВА
Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub> /NG [163]			1857.4	Графен легований N як субстрат для Pt-Ru				500 циклів ВА
Pt/G [164]	170			Суб нано- кластери Pt на графені				

Для потенційного збільшення реакційної здатності каталітично-активного матеріалу Pt-C, були проведені тести ПК з тонкоплівковими КШ Pt-C, які додатково легували компонентами Fe, Co, Ni. Відповідні SEM зображення каталітично-активних матеріалів Pt-C-Co, Pt-C-Fe, Pt-C-Ni зображено на рисунку 3.50 для товщин 25 нм та 50 нм.

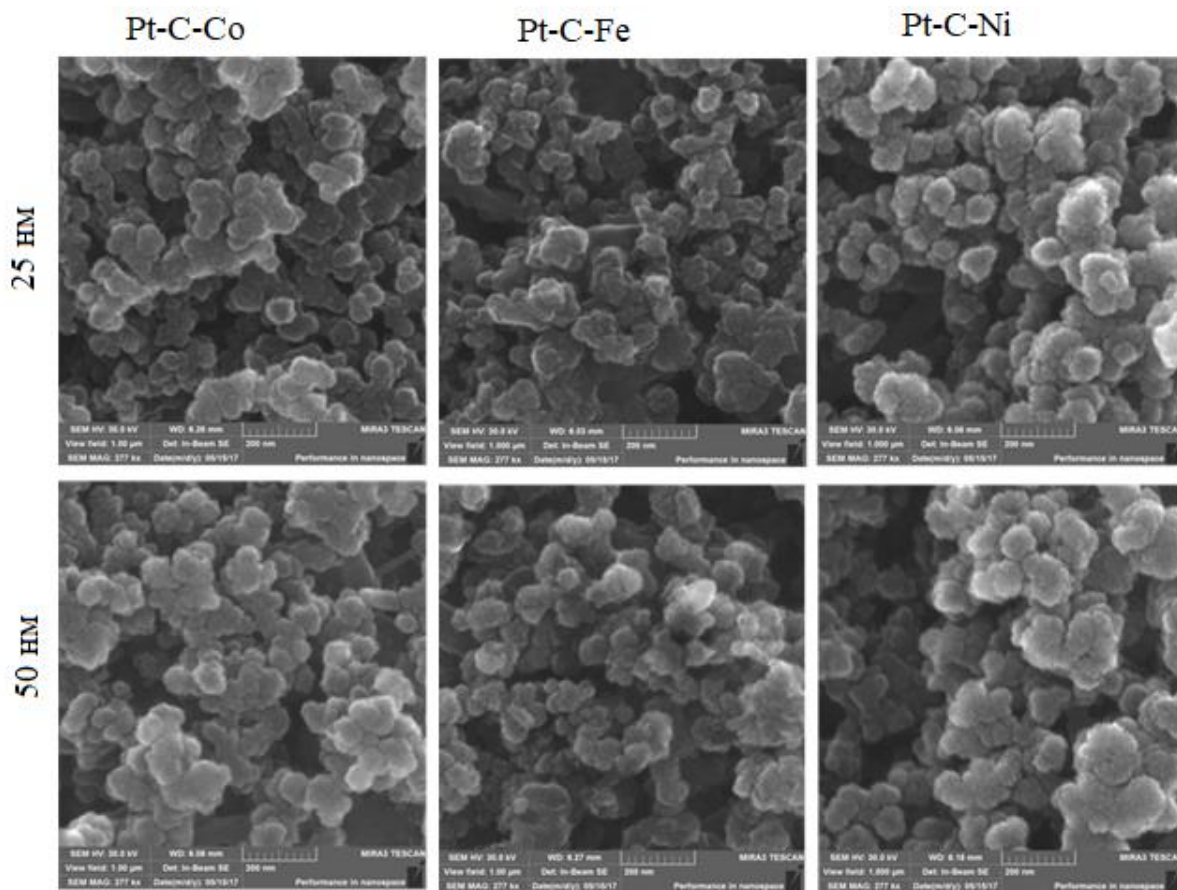


Рисунок 3.50 - SEM зображення тонкоплівкових шарів каталітично-активних матеріалів Pt-Co-C, Pt-Fe-C, Pt-Ni-C

Хімічний склад композитних тонкоплівкових шарів визначали за спектрами х-ФЕС, отримані дані якого представлені в таблиці 3.7.

## Хімічний склад тонких шарів

Pt-C-Fe	ат %	Pt-C-Co	ат %	Pt-C-Ni	ат %
Pt	<b>7.9</b>	Pt	<b>4.3</b>	Pt	<b>5.2</b>
O	<b>28.1</b>	O	<b>30.6</b>	O	<b>30.0</b>
C	<b>50.3</b>	C	<b>48.4</b>	C	<b>49.5</b>
Fe	<b>7.7</b>	Co	<b>10.8</b>	Ni	<b>12.4</b>
N	<b>6.0</b>	N	<b>5.8</b>	N	<b>2.9</b>
	100.0		100.0		100.0

В наших дослідження наявність атомів азоту відіграє суттєву роль при електрохімічних перетвореннях ПК. При дослідженні зразків композиту Pt-C для отримання більш детальної інформації розподілу елементів в об'ємі КШ застосовували метод електронної ОЖЕ-спектрометрії.

ОЖЕ-спектрометр JAMP10S компанії JEOL (Японія) оснащений йонною гарматою, що дозволяє видаляти атоми з поверхні зразка з прискорюючою напругою – 10 кВ та струмом пучка  $10^{-8}$  –  $10^{-7}$  А. Діаметр пучка падаючих електронів на поверхню тонкого шару складав 750 – 1000 А°.

Травлення поверхневих шарів проводили за допомогою вбудованої йонної гармати AP-IED2 за прискорюючої напруги 3 кВ та емісії – 30 мА. Густина струму в цьому випадку складає  $\sim 200$  Асм<sup>-2</sup>. Чистий Ar було використано для процесу йонізації. Для визначення гомогенності хімічного складу використовували плівки товщиною 150-200 нм. Отримані дані підтверджують рівномірний розподіл компонентів Pt, C та N у всьому об'ємі композиту Pt-C, а кисневий пік поступово зникає протягом травлення з глибини декількох нанометрів. Піки азоту та вуглецю мають зсуви в енергіях, що свідчить про хімічні зв'язки цих елементів (х-ФЕС спектри).

Ефективність електрохімічного перетворення для тонкоплівкових електродів композитів Pt-C-Co, Pt-C-Fe, Pt-C-Ni в реальних умовах ПК була проведена для РВК та РОК в ПК з полімерним електролітом Nafion 212. МК формували з тонкоплівкового електроду (анод / катод) та еталонного електроду з ваговим вмістом платини 300 мкг см<sup>-2</sup> (катод / анод). Отримані дані максимальної питомої потужності, а саме ефективностей протікання процесів РОВ та РВК відображено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Ефективність процесів РОВ та РВК для тонкоплівкових електродів Pt-C-Co, Pt-C-Fe, Pt-C-Ni ПК з полімерним електролітом.

Мембранний комплекс ПК з електролітом Nafion 212		H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>
Анод	Катод	Вт см <sup>-2</sup>
еталон	еталон	0.93
25 нм Pt-C-Co / Sigracet 29BC	еталон	0.15
еталон	25 нм Pt-C-Co / Sigracet 29BC	0.01
50 нм Pt-C-Co / Sigracet 29BC	еталон	0.17
еталон	50 нм Pt-C-Co / Sigracet 29BC	0.01
25 нм Pt-C-Fe / Sigracet 29BC	еталон	0.82
еталон	25 нм Pt-C-Fe / Sigracet 29BC	0.33
50 нм Pt-C-Fe / Sigracet 29BC	еталон	0.95
еталон	50 нм Pt-C-Fe / Sigracet 29BC	0.37
25 нм Pt-C-Ni / Sigracet 29BC	еталон	0.95
еталон	25 нм Pt-C-Ni / Sigracet 29BC	0.44
50 нм Pt-C-Ni / Sigracet 29BC	еталон	0.95
еталон	50 нм Pt-C-Ni / Sigracet 29BC	0.51



З отриманих результатів досліджень можна визначити, що подальше зниження вмісту благородного металу для РОВ та РВК можливе за допомогою додаткових компонентів Fe та Ni відповідно.

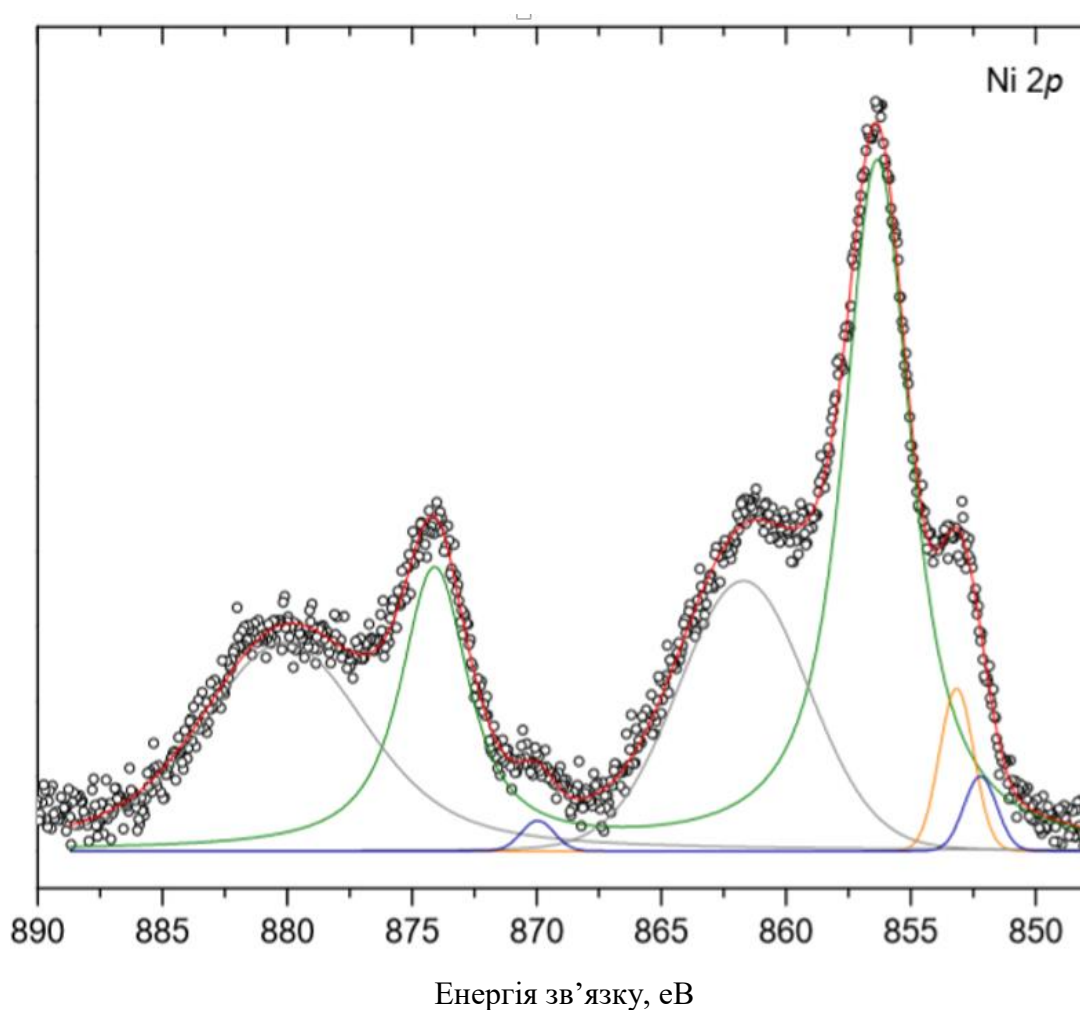


Рисунок 3.51 - X-ФЕС спектри рівня Ni 2p тонкого шару Pt-C-Ni

Легування залізом композиту Pt-C виявляє підвищену реакційну здатність до окислення водню на анодному електроді ПК, тоді як введення Ni зберігає реакційну здатність та величини питомої потужності ПК як у водневому так кисневому електродах ПК, при зменшенні відсоткового вмісту платини майже вдвічі. Збільшення тиску позитивно впливає на реакційну здатність Pt-C-Ni до РВК, аналогічно композиту Pt-C. У випадку легування платино-вуглецевого

композиту Co, структура Pt-C-Co не виявляє поверхневої шорсткості, а каталітична активність достатньо товстих шарів (25 та 50 нм) виявляється незначною для РОВ, і можна стверджувати що даний композит не дозволяє отримати процес РВК. Спектри х-ФЕС Ni 2p композиту Pt-C-Ni представлено на рис. 3.51. Спектр Ni має складну структуру з інтенсивними супутніми сигналами з високими енергіями зв'язку, що прилегли до основних піків. Такий висновок пояснюється багатоелектронним збудженням.

Проведення більш ґрунтовних досліджень композитів Pt-C-Fe та Pt-C-Ni бажано для пошуку безплатинових каталітичних систем електродів ПК.

### **Висновки до розділу 3**

Використання методу магнетронного напилення тонкоплівкового композитного каталітично-активного матеріалу Pt-C без йономерів в ПК з полімерним електролітом може принести значну перевагу високого використання благородного металу перед звичайними методами, не втрачаючи вихідної питомої потужності у порівнянні з комерційними порошковими електродами. Композит Pt-C досліджували в реальних робочих умовах ПК з паливом H<sub>2</sub> та окиснювачем O<sub>2</sub>. Проведені морфологічні дослідження структури та складу за допомогою СЕМ, х-ФЕС, ПЕМ пояснюють, що на водневому електроді ПК з полімерним електролітом цей тип композиту виявляє свою безперечну перевагу, тоді як для підвищення кінетики РВК та досягнення високої питомої потужності до 1 Вт см<sup>-2</sup> необхідно збільшити тиск в середині ПК.

Для водневого та кисневого електродів ПК найкращі результати реакційної здатності низькоплатинових КШ були отримані при товщині композитної плівки Pt-C 25-50 нм. Цей матеріал показує одне з найвищих значень використання платини, що коли-небудь повідомлялося для електродів з низьким вмістом Pt, одночасно із високими показниками протікання окисно-відновних реакцій в

реальних умовах ПК. Високодисперсний шар Pt-C (відповідні зображення ПЕМ) забезпечує стабільну роботу ПК навіть при великих густинах струму та значенням питомої потужності вище  $0,93 \text{ Вт см}^{-2}$ , у порівнянні з сучасними Pt / C каталізаторами, що містять на 1-2 порядки більший вміст благородного металу. Оптимальне значення використання платини лише з невеликим зменшенням абсолютної вихідної потужності було отримано за допомогою надзвичайно низького кількісного вмісту платини, яке становить  $8-16 \text{ мкг см}^{-2}$  для водневого електрода та  $8-16 \text{ мкг см}^{-2}$  для кисневого електрода відповідно.

На додаток до високої каталітичної активності, не виявлено деградації тонкоплівкових шарів за допомогою мас-спектрометричних досліджень, а довготривалі тести таких МК, дають зниження лише  $15-20 \text{ мкВ год}^{-1}$  ( $0.4 \text{ А см}^{-2}$ ) або  $15 \text{ мкВ год}^{-1}$  (режим відкритого кола) з сумарним вмістом благородного металу  $17,8 - 26,2 \text{ мкг см}^{-2}$ . Можна зробити висновок, що метод магнетронного напилення при формуванні даного типу матеріалу є точним, чистим і добре налаштованим методом приготування досить однорідного та високоефективного композитного матеріалу для КШ без йономеру в електродах ПК. Використовуючи даний метод створення електродів ПК, вміст благородного металу в МК може бути значно зменшено порівняно зі звичайними порошковими матеріалами Pt / C без втрати необхідної потужності та стабільності ПК.

Використання Ni та Fe в системі Pt-C для катодного та анодного електродів може знизити кількість благородних металів в електродах ПК майже вдвічі. Для з'ясування механізмів стабільності тонкого шару платини (1-5 нм) для електродних процесів ПК з полімерним електролітом потрібно провести додаткові дослідження з більш складним паливом (вуглеводнем), наприклад метанол.

## РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНІ ЕФЕКТИ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ З ПАЛИВОМ МЕТАНОЛ

### 4.1. Методологія мас-спектрометричних досліджень ПК з полімерним електролітом

Як згадувалось раніше пристрої ПК здійснюють пряме перетворення хімічної енергії палива в електричну, оминаючи шкідливі процеси горіння, які відбуваються з великими втратами [1, 2]. Цей електрохімічний пристрій в результаті високоефективного “холодного”, дифузійного горіння палива виробляє електричну енергію безпосередньо. На думку біохіміків, воднево-киснева паливна комірка “вмонтована” у кожен живу клітину біологічного організму. А дослідження процесів, що відбуваються при такому перетворенні надає можливість отримати нові дані та механізми з процесів перетворення. Дослідження продуктів реакції ПК є необхідною складовою в умовах екологічної небезпеки особливо при використанні вуглеводневих палив.

З означених в переліку завдань для широкого впровадження та масового виробництва енергетичних систем на ПК головною перешкодою для пристроїв з полімерним електролітом визначали необхідність низького вмісту каталітично-активного благородного металу, але наші дослідження [129] доводять що використання дво-компонентних [161] та три-компонентних каталітично-активних матеріалів (розділ 3) із малим вмістом стабілізованої платини є альтернативою комерційних електродів для вирішення питань кількості каталітично-активного матеріала. Іншим питанням постає складна система зволоження паливної комірки з полімерним електролітом за низьких робочих температур, коли відбувається утворення пари та рідини в газоподібному паливі що в свою чергу впливає на реакційну здатність протікання окисно-відновних реакцій, блокування каталітичних центрів, та взаємодії до утворення шкідливих

компонентів (наприклад  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), і як наслідок зниження ефективності та стабільності системи в цілому. Отримані дані важливі та необхідні для стабільної роботи паливної комірки з полімерним електролітом на чистому водневому паливі, яке як передбачається, отримане методом водного електролізу. Такі системи чутливі до будь яких наявних домішок, і потрапляння останніх приводить систему у неробочий стан.

Звичайно описані вище недоліки та складнощі паливно-комірчаної енергетичної системи усуваються при переході до керамічної паливної енергетичної системи [190], але основною перешкодою до широкого впровадження енергетичних систем на основі керамічних паливних комірок є зниження робочої температури до температур нижче  $600^\circ\text{C}$  зі збереженням значних питомих потужностей. Високі робочі температури усувають складнощі протон-провідної паливної комірки, такі як наявність вартісного каталітичного матеріала, використання системи зволоження, низької кінетики реакції на кисневому електроді, дозволяють використовувати вуглеводні в якості палива, але накладають жорсткі вимоги щодо вибору матеріалів складових енергосистеми, що є важливим фактором, який впливає на довготривалість роботи з високим рівнем ефективності процесів та стабільності каталітичного матеріала, високої провідності електроліту. Наявність оптимізація систем ПК з полімерним електролітом ставить вимоги до довготривалості та потужностей для керамічних ПК.

Мас-спектрометричні дослідження каталітичних властивостей, та електрохімічного процесу паливної комірки спрямовані на отримання нових фундаментальних даних, та пошуку нових або стабілізації винайдених матеріалів для енергетичних систем на базі паливних комірок. Адже методи лише електрохімічного аналізу не дають впевненості у дійсній працездатності того чи

іншого матеріалу в його дійсній каталітичній активності в реальних умовах процесів ПК [191].

#### 4.2. Метанольна паливна комірка

Для аналізу та отримання додаткових даних з оптимізації кількісного вмісту платини в електродах ПК в цій частині ми зосередимось на працездатності парової металевій низькотемпературної паливної комірки (МПК) з протон-обмінною полімерною мембраною Nafion. Отримані дані з досліджень МПК з газовою подачею палива порівнювали з однаковим МК для МПК, який споживає рідке метанолове паливо, зазвичай 2 молярний розчин. Газова фаза подачі палива при мас-спектрометричних дослідженнях дозволяє застосувати до МПК широкий діапазон концентрацій метанолу. Потенціостатичні вимірювання співвідносили зі складом газів, що виділяються на аноді, визначеним за допомогою он-лайн мас-спектрометрії з врахуванням корекції на різну відносну динамічну в'язкість в каналі потоку дозуючого клапана для кожного досліджуваного компоненту: зазвичай ці значення надаються виробником відповідного клапана або їх можна знайти в літературі [192]. Порошкові електроди з високим вмістом Pt ( $2 \text{ мг см}^{-2}$ , Alfa Aesar), і PtRu ( $2 \text{ мг см}^{-2} / 2 \text{ мг см}^{-2}$  Alfa Aesar), використовували на аноді МПК, тоді як катодний електрод складався з порошкового Pt / C ( $400 \text{ мкг см}^{-2}$ , Alfa Aesar). Матеріал платини є ефективним каталізатором дегідрування метанолу, але оскільки вона схильна до отруєння CO, що утворюється під час електроокислення метанолу, зазвичай її легують рутенієм, який може ефективно дисоціювати воду з нижчими потенціалами для створення поверхневих груп, що містять кисень, необхідних для перетворення CO або іншого CO-подібного компоненту до CO<sub>2</sub>. В роботі експериментально продемонстровано, що хоча система, що подається парою, як правило, більш складна і потребує додаткового джерела тепла, вона показує, що її потенціал може бути більш ефективним і налаштованим, ніж

традиційні комірки на рідкому метанолі, оскільки вони також більше стійкі до отруєнь навіть за відсутності рутенію в анодному електроді.

В останні кілька десятиліть було докладено значних зусиль для розробки високоефективних та дешевих ПК з метанолом в якості палива [193]. Оскільки останній є підходящим паливом для ПК з точки зору його високої енергетичної щільності ( $6,1 \text{ кВт год кг}^{-1}$ , що є на порядок більше, ніж у водню, навіть при сильному стисненні) та відносно простого та безпечного поводження. І тому значна частина стратегічних кроків при плануванні перехідного процесу на становлення водневої ери пов'язана з тим, що метанольне паливо розглядають як перспективне, з точки зору менших витрат на інфраструктурні переобладнання для метанольного палива. МПК зазвичай працює при проміжних (до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [194] або низьких температурах. З попередніх розділів відомо, що низькотемпературні ПК з полімерним електролітом, (наприклад, Nafion), як правило, працюють при температурі  $70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$  з паливом у природній формі (газ чи рідина). Однак одним з головних недоліків метанольної паливної комірки є сумнозвісний компроміс між високою необхідністю в щільності палива (для забезпечення максимальної потужності) та високими потужностями при електрохімічному перетворенні, що зазвичай знижуються при високих концентраціях метанолу, головним чином, через дифузію (проникнення) метанолу через полімерну мембрану, з подальшою його реакцією згоряння, що виникає на катоді ( $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ). Тому для зменшення цього ефекту паливо подається у вигляді слабкого водного розчину [195]. Інший потенційний недолік такої паливної комірки полягає в тому, що неповне окислення або розкладання спиртів може призвести до вивільнення побічних продуктів, таких як альдегіди, кетони та карбонові кислоти.

Як правило, реакції дегідратації алкоголю дають алкени та / або ефіри, тоді як дегідрування в кінцевому рахунку дає карбоніли та карбоксилати що призводить до CO або  $\text{CO}_2$  відповідно. Молекулярне відношення  $\text{H}_2$  до загального вуглецю,

що переноситься в межах CO або CO<sub>2</sub>, може забезпечити будь-яку з двох класів реакцій. В ідеалі сценарій щодо утворення водню, не містить CO, а окислювальне дегідрування метанолу впливає із загальної реакції на часткове окислення метанолу (1) при співвідношенні C/H<sub>2</sub> 0,5 і відсутності CO:



Навпаки, зневоднення реакції виділяє водень у молекулі води, таким чином співвідношення C/H<sub>2</sub> менше 0,5 вказувало б на участь реакції відділення водню. Співвідношення C/H<sub>2</sub>, обчислене за сигналами CO та CO<sub>2</sub>, також може бути менше 0,5 якщо розкладання молекули метанолу є неповним і протікає через утворення мурашиної кислоти та молекули водню.



Ця ж гілка реакції дегідратації метанолу також може тривати із залученням більшої кількості атомів кисню на молекулу метанолу одержуючи CO або CO<sub>2</sub> при спалюванні метанолу:



або повна реакція окислення метанолу:



#### **4.2.1. Каталітична активність матеріала методом термо-програмованої реакції**

У роботах з каталітичної активності відносна селективність реакційних шляхів визначалась в кожній точці експерименту методом термо-програмованої реакції [114, 115]. Серед широкого використання каталітичних матеріалів



платинової групи (Pt) – чиста платина визнана найкращим монометалічним каталізатором при реакції окислення метанолу. Однак, як вже було визначено вище, крім реакції часткової оксидації (4.1), метанол на Pt також перетворюється на побічні продукти (рис 4.1), такі як HCHO, мурашина кислота (HCOOH), H<sub>2</sub>O або оксид вуглецю (CO). Встановлено, що адсорбований CO є найбільш стійким адсорбатом поверхні серед усіх метанольних фрагментів, блокуючи адсорбційні ділянки на поверхні Pt. Реакція окислення CO обмежується межами між конкуруючими доменами адсорбованого CO та кисню, що призводить до реакційного гістерезису або навіть до дезактивації каталітично-активного центру. Така ж проблема блокування поверхні була вирішена в дослідженнях електрохімії метанолу та застосуваннях метанольних паливних комірок [196, 197]. Тому біметалічні сплави (з Rh, Ru, Ir тощо) або системи оксидів металів широко застосовуються для вирішення цього питання. Зокрема, оксиду церію, який використовується як основа для каталітично-активної Pt або його активатор, приділяється значна увага завдяки здатності діяти як ефективний кисневий буфер, оскільки він може зворотно зберігати та вивільняти кисень [196]. Низька енерговитрата на формування кисневої вакансії робить церій прекрасним кандидатом для активації каталізації у всіх реакціях відновлення окислення-відновлення типу Марса-Кревелена. Типовий (звичайний) каталітичний матеріал складається з дисперсного металу, нанесеного на оксидну підкладку. Посилюючий ефект церію зазвичай пояснюється підвищеною швидкістю дисоціації O<sub>2</sub> на межі оксиду або метал-оксиду; взаємодія між оксидними та металевими компонентами каталітично-активного матеріалу потім опосередковується надлишком адсорбованих реагентів та реакційних проміжних продуктів. Іншим важливим аспектом виявляється пряма взаємодія оксиду з металом [198], яка може призвести до хімічних або структурних змін, наприклад,

підвищення окислювально-відновлювальної активності або посилення дисперсії металу та його стабілізації всупереч термічного спікання.

Ми почали дослідження системи Pt-CeO<sub>x</sub>, яка виявилась стабільною для анодних електродів ПК з полімерним електролітом з надтонким шаром КШ (1-5 нм) з традиційного розташування наночастинок платини розміром в нанометр на підтримуючому суцільному шарі CeO<sub>2</sub> (товщиною 9 нм) на окисленій кремнієвій пластині. На рис. 4.1 зображено залежності швидкості утворення водню, CO та CO<sub>2</sub> типу Арреніуса при окисненні метанолу на поверхні утвореної структури в діапазоні температур від 300-600 К для двох циклів ТПР.

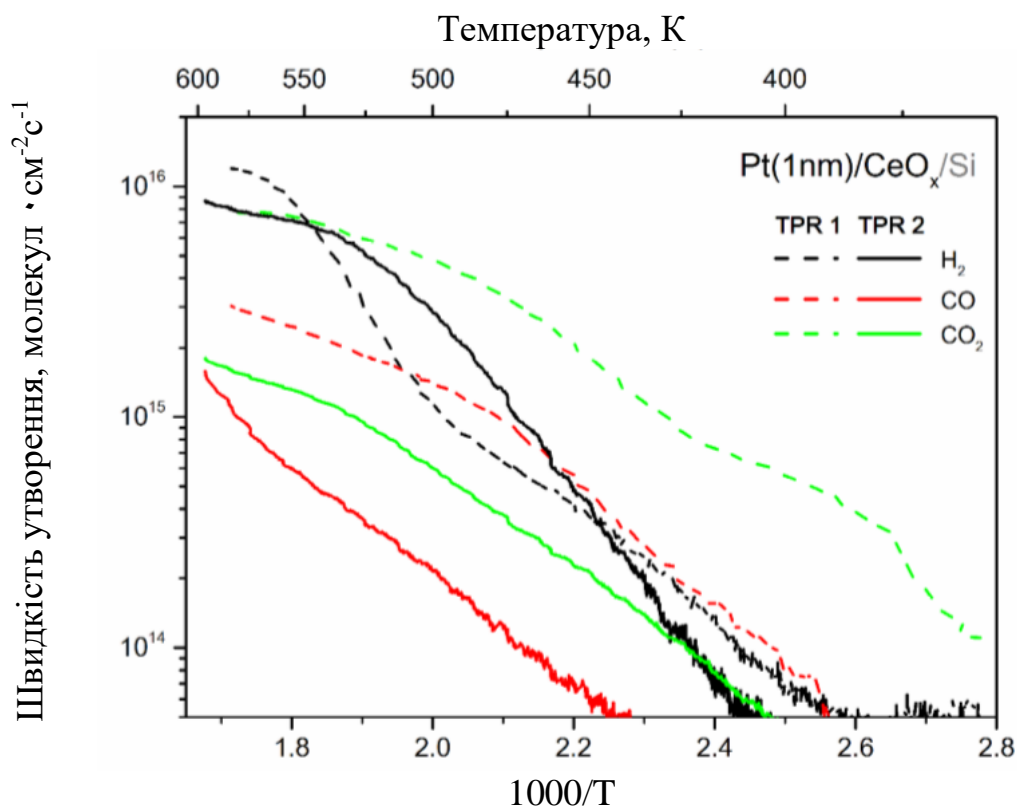


Рисунок 4.1 - Швидкість утворення кількості водню, CO та CO<sub>2</sub>, в результаті окислення метанолу на поверхні системи Pt - CeO<sub>2</sub> протягом першого (пунктирні лінії) та другого (суцільні лінії) циклів ТПР (Діаграма Арреніуса).

Швидкість реакції та селективність суттєво різняться між двома послідовними реакційними циклами, що вказує на суттєву модифікацію каталітичного матеріала протягом першого процесу ТПР. Аналіз спектрів х-ФЕС свідчить про структурну зміни, тобто пов'язані з дифузією осажденного матеріалу або його морфологічною перебудовою, оскільки були здійснені лише дуже незначні або відсутні хімічні перетворення в спектрах основних елементів (Ce, O, Pt) після реакції.

Визначена енергія активації ( $E_a$ ) для виробництва водню (розрахована за нахилом ділянки Арреніуса) в нижній частині температурного діапазону (приблизно до 500 K) зростає з 0,47 eV до 0,81 eV між циклами 1 і 2. У той час як взаємне відношення концентрацій  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  приблизно рівне в обох циклах, їх абсолютні величини падають майже на порядок під час другого циклу. Ідеальний процес окислення відбувається за відсутності утворення  $\text{CO}$  згідно рівняння (4.1), коли утворюється  $\text{H}_2$  з  $\text{CO}_2$  з молекулярним співвідношенням 2: 1.

У другому циклі ТПР наявність додаткового  $\text{CO}$  (вище 530 K), несумісного із сигналом водню, вказує на те, що деякі молекули метанолу йдуть по паралельному реакційному каналу, швидше за все, реакції горіння метанолу (ГМ;  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ). Іншу потенційну реакцію, пряме розкладання метанолу (РМ;  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ ), можна виключити, оскільки це сприятиме загальному сигналу водню на відміну від ГМ, де водень виділяється як частина молекул води.

На рис. 4.2 показано вихід водню з каталітичної системи Pt /  $\text{CeO}_2$  у другому циклі ТПР, який порівнюється з реакційною здатністю окремих компонентів системи Pt /  $\text{CeO}_2$ , а саме окремо наночастинок Pt, осаджених на кремнієву підкладку, а також з суцільних шарів Pt та  $\text{CeO}_2$ . Порівняно з усіма іншими зразками, представленими на рис. 4.2, реакційна здатність чистого оксиду церію є незначною до  $\sim 530$  K і навіть при 600 K вона майже на порядок нижче.

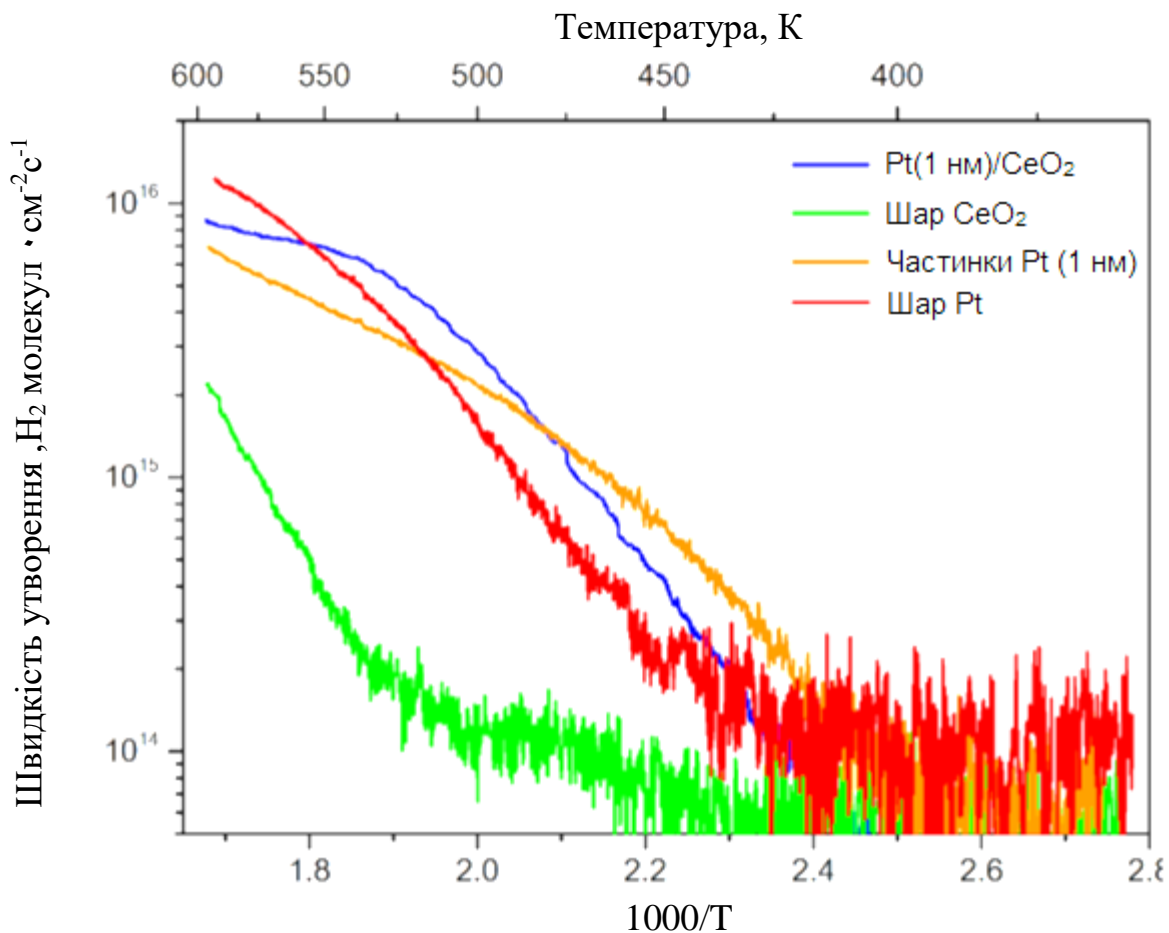


Рисунок 4.2 - Порівняння швидкості утворення водню у другому циклі окислення метанолу на Pt / CeO<sub>2</sub>, суцільному шарі CeO<sub>2</sub> (9 нм), наночастинках Pt та суцільному шарі Pt (20 нм).

Що стосується Pt, енергія активації для утворення водню на частинках Pt виявляється нижчою, ніж на суцільному тонкоплівковому шарі Pt, як можна було очікувати, оскільки наночастинки мають більш високу концентрацію поверхневих сходинок і перегинів, які є більш реактивними, ніж атоми Pt у площині. В результаті наночастинки Pt виявляють перевагу до каталізації при нижчих температурах. Злегка увігнутий характер ділянки Арреніуса, ймовірно, обумовлений температурно залежною концентрацією адсорбату на підкладці, яка впливає на потік молекул реагенту до наночастинок через зворотний перелив

(spillover). Для обох зразків чистої платини співвідношення  $\text{CO}_2 / \text{H}_2$  та  $\text{CO} / \text{H}_2$  залишаються сталим і становить  $3,5 (\pm 0,3)$  та  $0,5 (\pm 0,05)$  відповідно у всьому температурному інтервалі, що вказує на окислення метанолу за тим самим реакційним шляхом. З досліджень виявлено, що на поверхні Pt / CeO<sub>2</sub> виробляється набагато менше CO і CO<sub>2</sub>, ніж на чистій Pt, отже, незважаючи на дуже подібну загальну ефективність каталізатора Pt / CeO<sub>2</sub> (швидкість утворення водню), основна відмінність полягає в селективності, за температури вище 500 К, на користь реакції (4.1) за наявності церію. Однак при більш низьких температурах значна частина метанолу реагує на небажану суміш CO і H<sub>2</sub>O, оскільки енергія активації шляху виробництва водню занадто велика.

Проте, ця каталітична система працює дещо краще, ніж окремі наночастинки Pt (> 480 К) або тонка плівка Pt (<560 К). Основним недоліком стає значна нестабільність системи Pt / CeO<sub>2</sub>. Потенційними механізмами, що відповідають за зниження каталітичної активності під впливом протікання реакції, можуть бути 1) дезактивація Pt шляхом утворення коксу на поверхні, 2) згладжування поверхні або коалесценція наночастинок Pt, або 3) інкапсуляція платини церієм.

Дезактивацію вуглецевим осадом можна легко виключити з аналізу x-ФЕМ, спектри яких не показали жодної додаткової інтенсивності в області C 1s; відзначимо, що інтенсивність вуглецевого сигналу зменшилася після 2 циклів ТПР приблизно до 20% від початкового значення, ймовірно, після окислення вуглецю (видаленню слідів вуглецю), накопиченого під час магнетронного осадження.

Ефект термічного згладжування та коалесценції поверхні можна відзначити із реакційної здатності до утворення водню на зразку Pt 1 нм (Рис. 4.3 а). В обох циклах ТПР окислення починається вище температури 400 К, а утворення водню зростає в геометричній прогресії. Однак швидкість росту для платини помітно більша на ТПР 1 (відповідна видима енергія активації  $E_a = 0,83$  eV проти 0,67 eV).

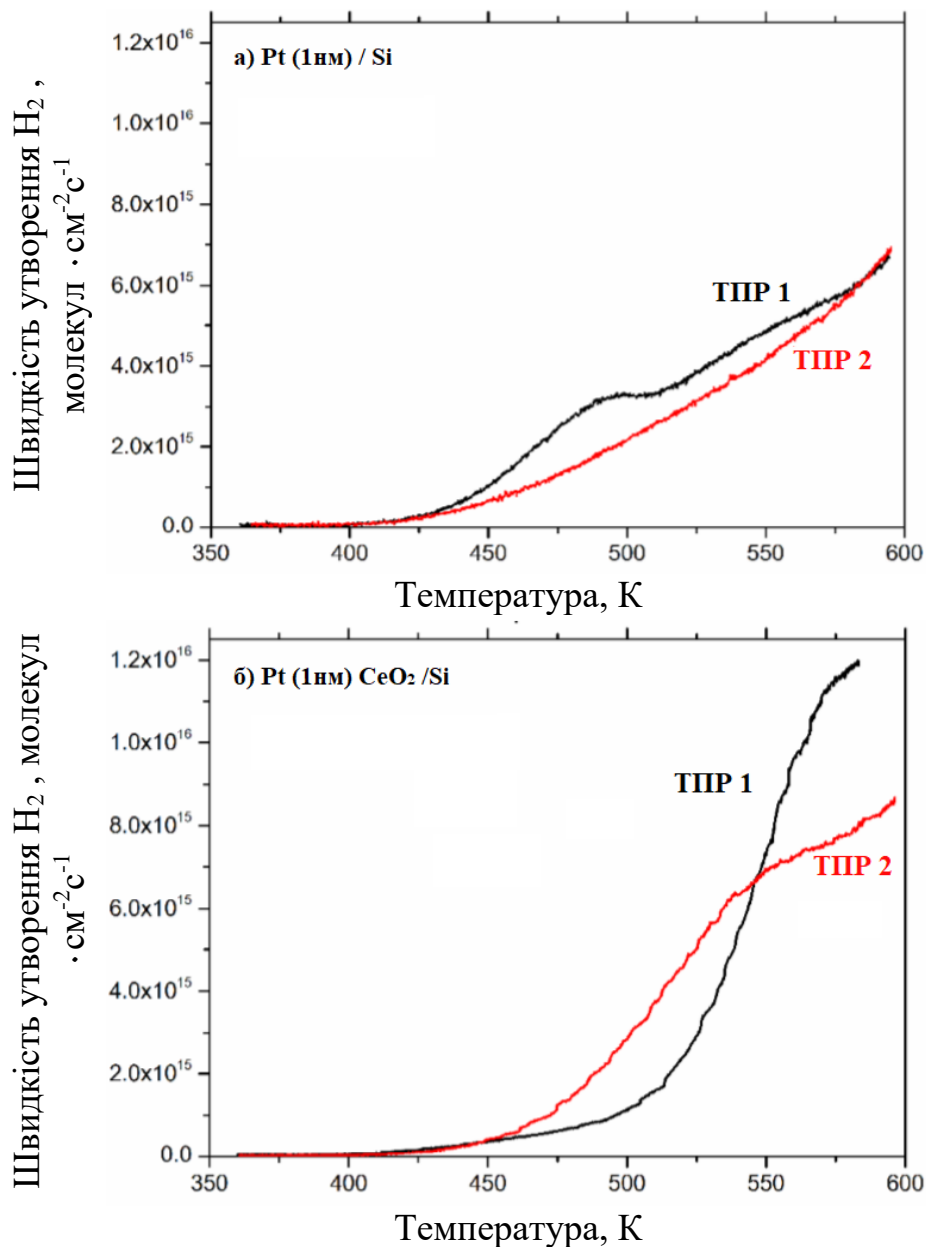


Рисунок 4.3 - Залежності швидкості утворення  $H_2$  з температурою на наночастинках Pt (середня товщина 1 нм), нанесених на а) Si та б)  $CeO_2$  / Si для двох циклів ТТР.

Більш висока активність при нижчих температурах зазвичай пояснюється дисперсією осадження наночастинок платини та високою шорсткістю поверхні, що забезпечує більшу кількість каталітично-активних центрів, а також більшу

кількість більш реактивних низькокоординуваних атомів Pt. З ростом температури вище 480 К спостерігаються втрати зазначених характеристик, швидше за все, завдяки поєднанню поверхневої рівноваги та коалесценції металевих наночастинок на більші островці, (останній ефект безпосередньо спостерігали за допомогою СЕМ). Вище 570 К реакційна крива перекривається з кривою вже стабілізованого зразка (другий цикл ТПР). Додаткові послідовні цикли ТПР (в кількості до 6) не призвели до подальших змін реакційної здатності. Коли однакова кількість Pt міститься на підкладці з церієм, поведінка кривих утворення швидкості водню суттєво змінюється, як це видно на рис. 4.3 б. Після першого циклу ТПР 1 каталітичний матеріал зазнає істотної реструктуризації, що призводить до вищої реакційної здатності при нижчих температурах (<530 К), але, в той же час, такій системі не вистачає ефективності при більш високих температурах, при яких бажана селективність по відношенню до реакції (4.1) є найвищою (рис. 4.1). Зміщення механізму реакції від утворення води до виробництва водню під час процесу стабілізації зразка (тобто, головним чином, у кінцевому процесі першого циклу ТПР 1) відповідає концепції інкапсуляції, а не морфологічним змінам (коалесценція або розтріскування тонкої плівки): хоча окиснення метанолу на платині, як відомо, протікає через адсорбцію проміжного продукту СОад, причому СО<sub>2</sub> і Н<sub>2</sub>О є основними продуктами при температурі нижче 600 К, а на церії основними продуктами реакції були Н<sub>2</sub> і СО відповідно. Також нещодавно повідомлялося про інкапсуляцію Pt на подібних платино-церієвих системах. Ще одним підтвердженням на користь інкапсуляції платини до церію є спектри х-ФЕС Pt / СеО<sub>2</sub>, які показують, що сигнал Pt 4f падає до 43% від початкового значення після першого циклу ТПР 1, тоді як сигнал Се 3d додає інтенсивності піків на 40%; обидва значення залишились незмінними після другого циклу ТПР 2. Жодних змін ступеня окиснення платини і лише незначного переокислення церію (коефіцієнт стехіометрії збільшився з 1,83 до 1,94) не

спостерігається, тому модифікація зразка зумовлена головним чином його реструктуризацією, а не хімічною природою (наприклад, окисненням Pt, легуванням Pt-Ce, накопиченням вуглецю тощо). В припущенні, що наночастинки Pt рівномірно інкапсульовані церієм і не істотно змінюють розподіл за розміром, ми можемо оцінити товщину накладки церію. З величини затухання сигналу Pt та середнього вільного протікання електронів при кінетичній енергії дублету Pt 4f ( $\sim 22 \text{ \AA}$  [199]) ми отримуємо  $18,6 \text{ \AA}$ , що становить приблизно 5-6 моношарів церію. Якщо коалесценція Pt відбувається разом з інкапсуляцією, фактичне значення буде трохи нижчим. Цікаво, що навіть при Pt, яка повністю покрита  $\text{CeO}_2$ , зразок виявляє кращу реакційну здатність (з точки зору утворення водню), ніж чиста платина і само собою набагато краще за чистий церій. Здається, це не суперечливі дані, оскільки вже повідомлялося, що церій є більш активним для окислення CO при його розташуванні на платині, незважаючи на те, що атоми платини не виявляються на поверхні [200]. Реакційна здатність такої системи впливає із взаємодії оксиду та металу, де поверхневий церій діє як ефективний запас кисню для реакції окислення, а його активність пов'язана з утворенням вакансій кисню, що, в свою чергу, сприяє активності розташованій нижче платині. [200, 201] З отриманих закономірностей швидкості утворення водню була розглянута інверсна система.

Тонкі плівки церію осаджували на шар платини (товщиною 20 нм), використовуючи при цьому ту саму підкладку окисленого кремнію. Були використані різні кількості церію, аби охопити широкий спектр конфігурацій - від перервного надшару до суцільної тонкої плівки з товщиною, подібною до інкапсулюючого шару, як обговорювалося вище, а саме 0,2 нм, 0,5 нм, 1 нм і 2 нм.

На рис. 4.4 а представлені залежності утворення водню в результаті окислення метанолу у другому циклі реакції у вигляді графіків Арреніуса для всіх



чотирьох зразків  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$ , а також для еталонних субстратів з чистих  $\text{CeO}_2$  (товщиною 0,2 і 9 нм) і  $\text{Pt}$  (20 нм).

Незалежно від вмісту церію, реакція на поверхні системи  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  спостерігається при температурі 400 К, як на звичайному каталізаторі  $\text{Pt} / \text{CeO}_2$ .

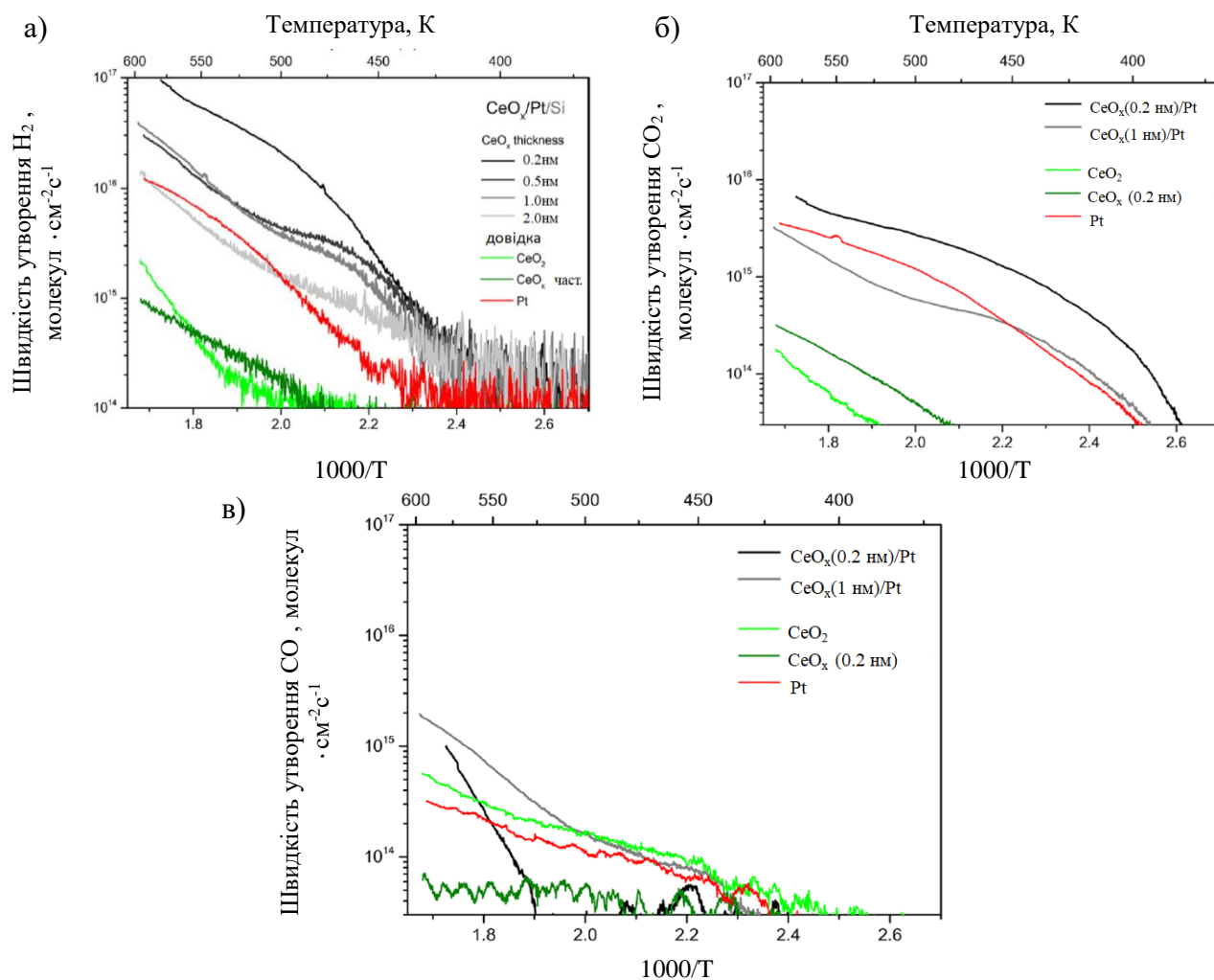


Рисунок 4.4 - Швидкість утворення а)  $\text{H}_2$ , б)  $\text{CO}_2$  та в)  $\text{CO}$  у другому циклі (після стабілізації) реакції окислення метанолу на  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  для різних товщин церію, чистих плівок  $\text{CeO}_2$  та  $\text{Pt}$ .

Неправильна форма ділянок Арреніуса виявляє зміну перебігу реакцій, що обмежує швидкість. Спільною ознакою є два лінійних відрізки, перший - менше 450 К, а другий - при бл. 520 К. Початковий кут обернено пропорційний товщині церію (результуюча  $E_a = 0,99, 0,88, 0,82, 0,56$  еВ), тоді як ділянки високих температур по суті паралельні для всіх зразків ( $E_a \approx 0,64 \pm 0,03$  еВ).

Аналогічно тому, що спостерігалось з інкапсульованою платиною церієм, інверсні зразки перевершують чисту платину в реакційній здатності генерувати водень шляхом окислення метанолу, за лише невеликим винятком для найбільшого вмісту церію (2 нм) при більш високих температурах ( $> 500$  К). Зі збільшенням товщини оксиду утворення водню наближається до чистого церію. Активність самого церію досить низька, але несучільна плівка оксиду зберігає відношення молекулярної концентрації  $\text{CO}_2$  до  $\text{H}_2$ , близьким до 1: 2, і низьким рівнем  $\text{CO}$  в усьому діапазоні температур, що свідчить про те, що така каталітична система забезпечує високу перевагу для реакції (4.1). Найбільш вражаючим здобутком є величезний розрив у 3 порядки між утворенням  $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$  на інверсному каталізаторі з найтоншим шаром церію. Коефіцієнти конверсії для утворення  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$  з метанолу порівнюються на рис. 4.4 б, в для вибраних зразків (для кращої чіткості): 0,2 нм та 1 нм церію на Pt; обидві еталонні каталітичні системи також включені до графіка.

Характеризацію складу каталітичних шарів на різних стадіях процесів ТПР, відразу після осадження магнетронним напиленням, після першої та після другої реакції окислення метанолу досліджували методом х-ФЕС

Вимірювання х-ФЕС проводили *ex situ*, тобто після перенесення зразків по повітрю (вплив навколишньої атмосфери було мінімізовано, витримуючи час перенесення протягом хвилин).

На рис. 4.5 показані спектри фотоелектронного рівня  $\text{Ce } 3d$ ,  $\text{O } 1s$  і  $\text{C } 1s$  для шару  $\text{CeO}_2$  товщиною 1 нм, осадженого на суцільну плівку Pt після ТПР 1 та ТПР

2; Спектри х-ФЕС інших зразків церій / платина якісно подібні. Як правило, для всіх показаних спектральних областей основна зміна складу поверхні відбулася під час першого реакційного циклу, і не має суттєвих відмінностей між наступними циклами.

Досить складні спектри церію на рис. 4.5а складаються з трьох дублетів зі спин-орбітою  $3d_{3/2}$   $3d_{5/2}$  ( $f^0$ ,  $f^1$  та  $f^2$ ), що виникають в результаті гібридизації 4f-станів як у початковому, так і в кінцевому станах 4-валентного церію ( $Ce^{4+}$ ) в  $CeO_2$ . Подібним чином два додаткові дублети, позначені  $f1'$  і  $f2'$ , походять від електронних станів 3-валентного церію ( $Ce^{3+}$ ), характерних для  $Ce_2O_3$ . [202, 203] Відношення загальних площ  $Ce^{4+}$  та  $Ce^{3+}$ , пов'язаних спектральних компонентів (після належного аналізу), може бути використано для оцінки стехіометрії даного з'єднання оксиду церію.

Іншим способом визначення стехіометрії церію є дані O 1s-спектру (див. рис. 4.5 б), який містить два пов'язані з  $CeO_x$  компоненти, а саме буферний кисень  $CeO_2$  (пов'язаний з піком  $Ce^{4+}$ ) при  $\sim 529$  eV та  $Ce_2O_3$  (пов'язаний з  $Ce^{3+}$ ) навколо енергії  $\sim 530,5$  eV [204].

Додаткова особливість близько енергії 531 eV у спектрах O 1s зразка до циклювання пояснюється сигналом від хемосорбованого зв'язування кисню з сусіднім атомом Pt. [205] Після реакції пов'язаний з  $CeO_2$  пік сильно пригнічується відповідно до відновлення оксиду, яке спостерігається в області Ce 3d. Крім того, різко зростає пік при енергії 532,4 eV, що походить від природного оксидного шару поверхні Si (100), що свідчить про порушення цілісності осащеної тонкої плівки. Плече на вищій стороні (приблизно від 533 до 534 eV), швидше за все, містить внески адсорбованих груп OH та / або молекул води.

Визначення піків спектра області C 1s (рис. 4.5в) є такими: Компоненти на стороні з низькою енергією зв'язку (284,1-284,8 eV) містять вклади гібридизованого вуглецю  $sp^2$  та  $sp^3$ ; тонка структура, пов'язана з окремими піками

C 1s, що походять від зв'язку C-C в різних конфігураціях, не відрізняється від звичайних x-спектрів через низьку енергетичну роздільну здатність, все ж інтегральний сигнал спектральних характеристик близько 284,5 еВ забезпечує хороший показник загальної кількості вуглецевого осадження.

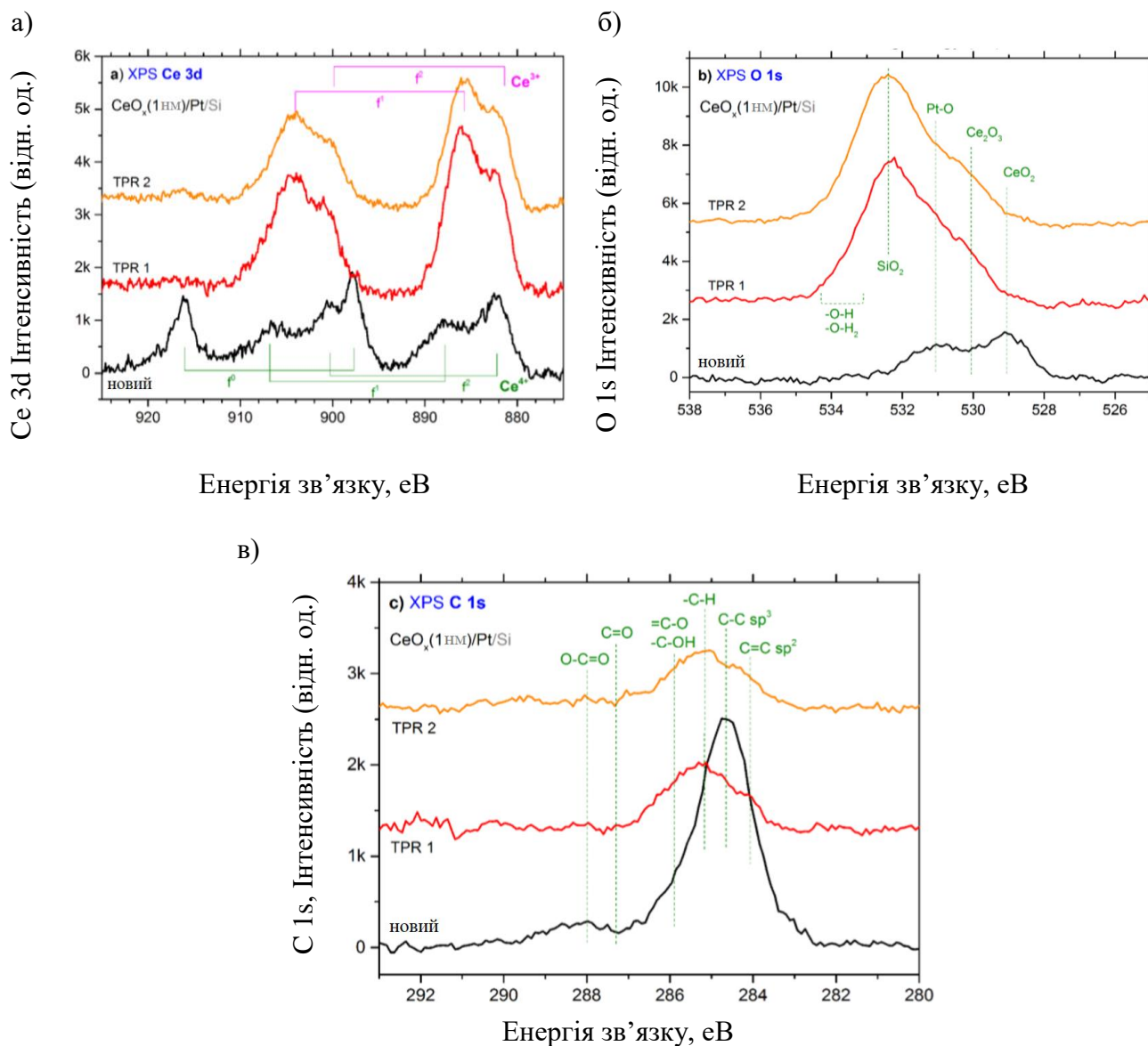


Рисунок 4.5 - Спектри x-ФЕС 1 нм шару CeO<sub>x</sub> на Pt до і після двох циклів ТПР рівнів : а) Ce 3d, б) O 1s і в) C 1s. Запропоновані відповідні пояснення піків вказані в спектрах.

Основним компонентом після ТПР є пік при 285,1 еВ, який походить від вуглецю в зв'язку С – Н, тоді як вуглець, зв'язаний киснем, повинен мати три компоненти (С – О і С – О – Н при ~ 285,5-286 еВ, С = О при ~ 287,3 еВ, а О – С = О при ~ 289,8 еВ).

Видно, що під час реакції окиснення метанолу вуглецеві домішки (які, ймовірно, були вбудовані в тонку плівку під час магнетронного напилення) реагували майже повністю, тоді як невелика кількість залишків вуглеводнів залишалася на поверхні. Спектри рівня Pt 4f підтвердили, що платина залишається повністю присутньою в металевому стані, при цьому дублет 4f був центрований при об'ємному значенні 71,0 еВ, і не було помітного окиснення або сплавлення Pt з шаром церію.

На рис. 4.6 виконана кількісна оцінка всіх чотирьох шарів CeO<sub>x</sub> / Pt шляхом порівняння їх оціненого коефіцієнта стехіометрії (x) на кожному етапі (до ТПР, після ТПР 1, після ТПР 2). Розрахунок стехіометрії на основі спектрів Ce 3d та O 1s дав дуже подібні значення, точки на графіку представляють усереднені дані обох методів. На вставці рис. 4.6 побудовано залежність початкової стехіометрії церію від його товщини.

При найменшому шарі церію оксидний надшар знаходиться в майже повністю відновленому стані ( $x \approx 1,55$ ) безпосередньо після осадження, тоді як товстіші шари оксиду зазнають істотного відновлення під час першого циклу ТПР.

Вже було продемонстровано, що певна початкова концентрація вакансій кисню в стехіометричному CeO<sub>2</sub> утворюється шляхом додавання невеликих кількостей платини внаслідок сильної електронної взаємодії між двома компонентами, і що відновлення ще більше посилюється при нормалізації через перенесення кисню від оксиду до металу. [202, 206, 207]

Відповідно, початкова стехіометрія нашого шару Pt (1 нм) / CeO<sub>2</sub> була оцінена на основі даних XPS як 1,83. На відміну від інверсних каталізаторів,

звичайна тонка плівка Pt / серія зазнала незначного повторного окислення під час реакції окислення метанолу до майже ідеально стехіометричного діоксиду церію ( $x = 1,94$ ). Зв'язок між перенесенням заряду від металу до оксиду та утворенням форм  $Ce^{3+}$  у інверсному каталізаторі вже було показано, наприклад, у випадку  $CeO_x / Cu(111)$ . [208, 209].

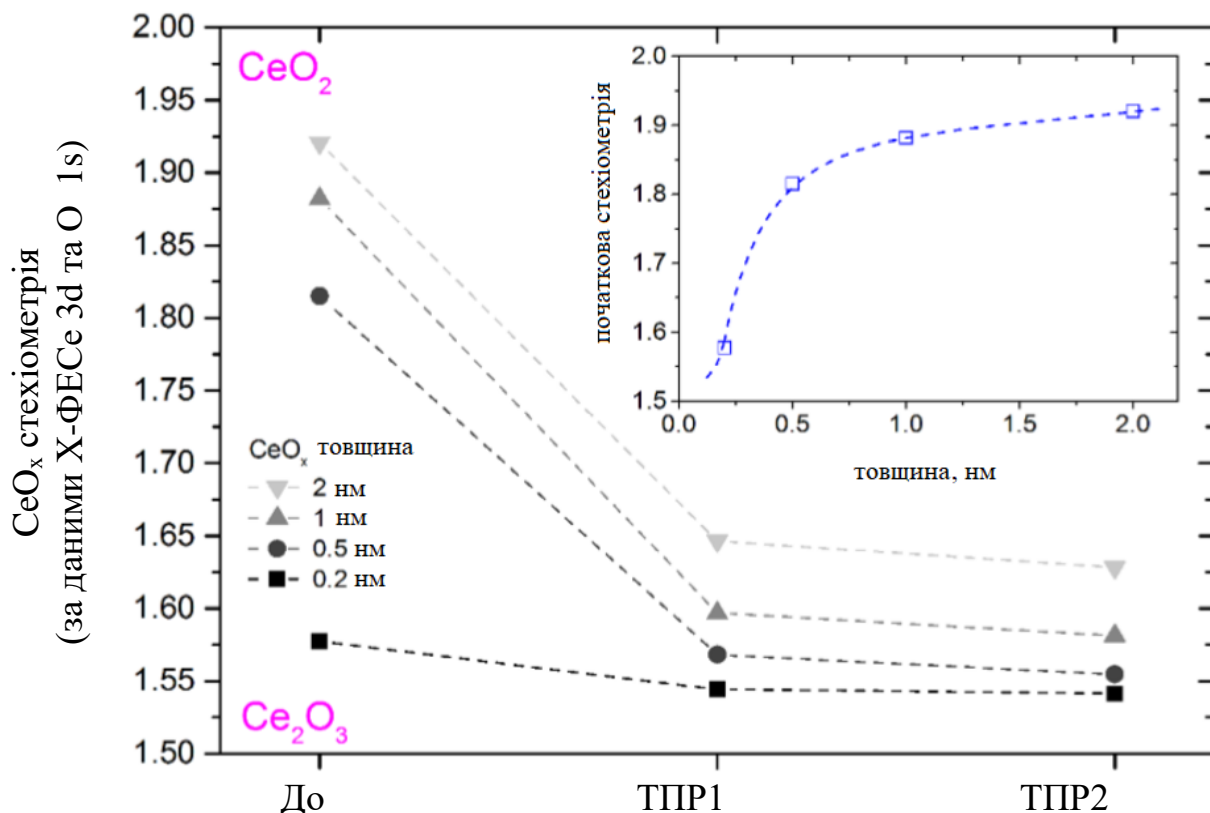


Рисунок 4.6 - Коефіцієнт стехіометрії  $CeO_x$  з різної товщини шару церію на суцільному шарі Pt, розрахований за даними x-ФЕС. Вставка: Залежність коефіцієнта стехіометрії зразків до процедури ТПР від товщини шару церію.

Що стосується фізичних властивостей інверсної системи, то всі підготовлені зразки виявляють майже однакову відносно плоску морфологію з лише помірною зернистістю (приблизно розмір зерен  $\sim 5$  нм), що відповідає структурі основної тонкої плівки платини (див. рис. 4.7). Однак невпорядкована мережа крихітних

тріщин також спостерігається в двошаровому шарі з найтоншим шаром (0,2 нм)  $\text{CeO}_2$ , відповідно до того, що кількості матеріалу недостатньо для створення повного моношару церію. Після процедури ТПР щільність тріщин зберігається, але вони стають більш очевидними через стиснення шару церію, найімовірніше, спричинене його зменшенням та коалесценцією.

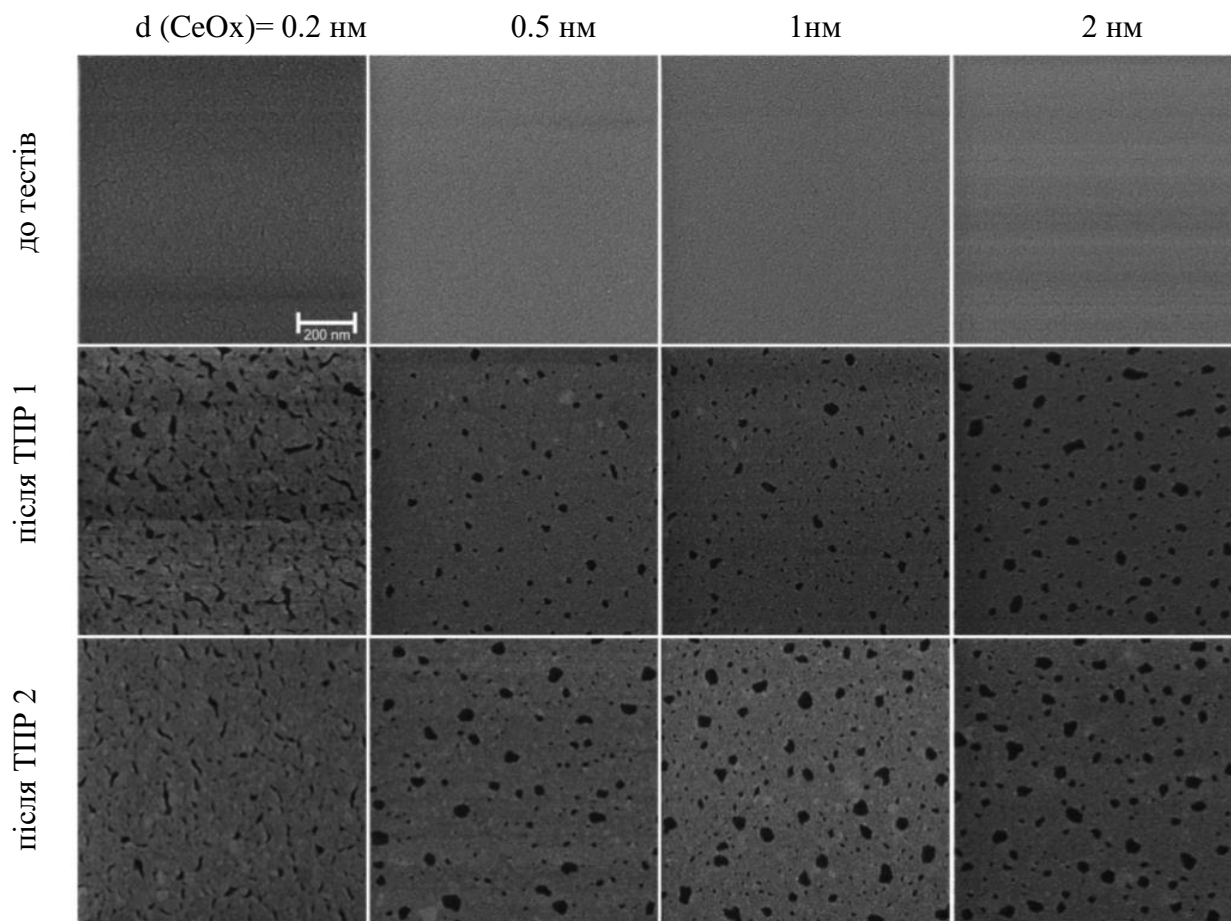


Рисунок 4.7 - СЕМ зображення для всіх зразків  $\text{CeO}_x / \text{Pt} (20 \text{ нм}) / \text{Si}$  для 4 різних значень товщини церію (0,2, 0,5, 1 та 2 нм), знятих після осадження тонкої плівки (1-я лінія), перший цикл ТПР 1 (2-а лінія), другий цикл ТПР 2 (3-й рядок). Зображення представлено з однаковим збільшенням.

Структура зразка  $\text{CeO}_2$  (0,2 нм) / Pt (20 нм) не змінюється при додаткових циклах ТПР. Різна морфологічна еволюція спостерігається на більш товстих двошарових шарах: загальною поведінкою є поява круглих ямок всередині однорідної поверхні, відповідно до появи піку, пов'язаного з  $\text{SiO}_2$ , у спектрах х-ФЕС (рис. 4.5б).

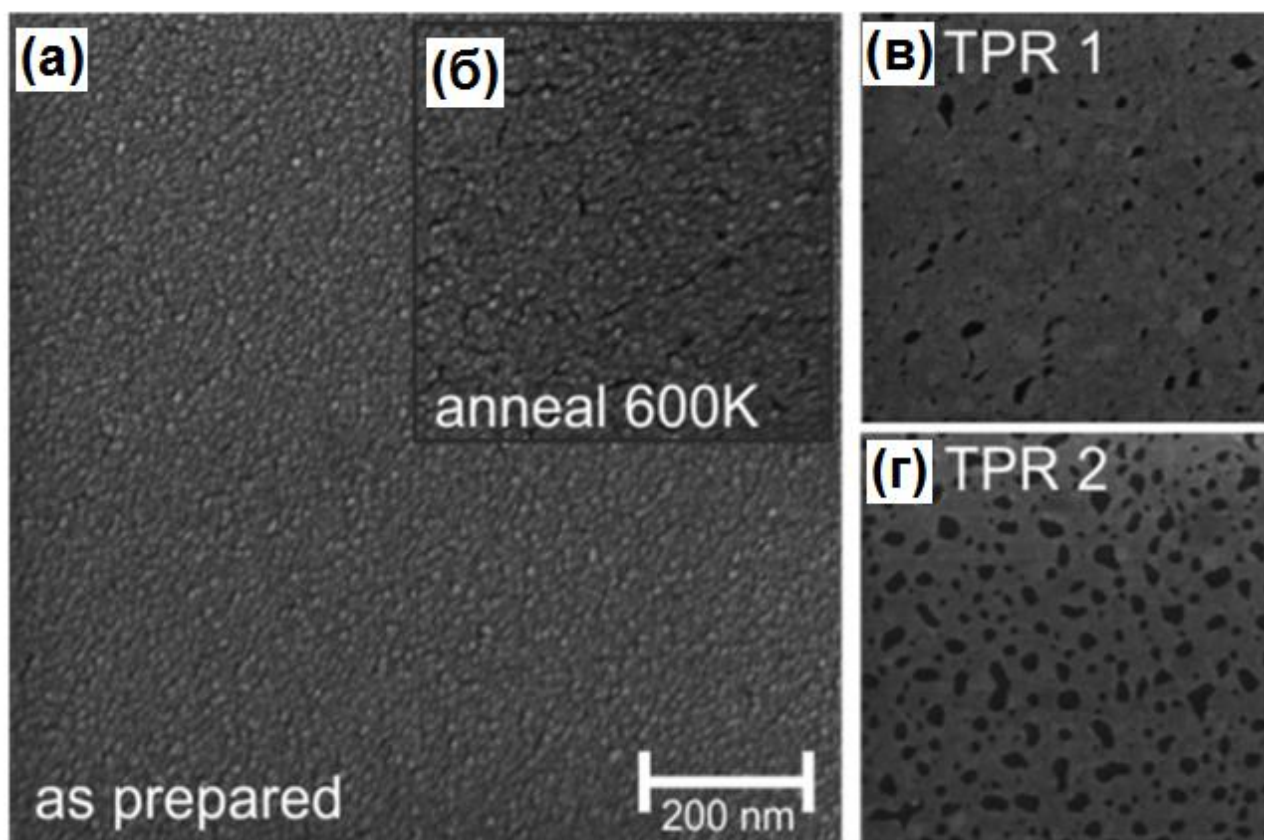


Рисунок 4.8 - СЕМ-зображення тонкоплівкового шару Pt (20нм), а) відразу після осадження, б) після відпалу у вакуумі при 600 К протягом 10 годин, в) після першого циклу ТПР та г) після другого циклу ТПР. Зображення представлено з однаковим збільшенням.

Після першого реакційного циклу середній розмір ямок приблизно пропорційний товщині церію, тоді як після другого ТПР всі три зразки (церій 0,5,



1 та 2 нм) мають в основному однакову морфологію (ямки з діаметром до 40- 50 нм).

Вищевказану поведінку можна порівняти з чистою платиною, (див. рис. 4.8). Морфологія тонкоплівкового шару Pt (20 нм), одержаного методом магнетронного напилення, показана на рис. 4.8а, є більш грубою, ніж після додавання накладки церію (порівняйте з 1-м рядком рис. 4.7 ). Коли поверхня піддається окисненню метанолом, її структура поступово змінюється у бік більш гладкої поверхні з частими ямками з діаметром 10-25 нм після 2 циклів ТПР (рис. 4.8г), що свідчить про інтенсивне злиття початкової наноструктурованої поверхні металу.

Цей процес не керується виключно температурою, а скоріше стимулюється наявністю реактивного середовища, про що свідчить еталонний експеримент відпалу нанесеного шару Pt до 600 К під вакуумом протягом тривалого часу 10 годин (рис. 4.8 б), що призвело до лише легкого розтріскування шару без помітного згладжування або зрощення. Про спікання, спричинене киснем, платини, що підтримується оксидом, вже повідомлялося в літературі [210, 211]; наявність пари метанолу або проміжних продуктів окислення метанолу також може відігравати додаткову роль у реструктуризації платини.

На підставі вищезазначених спостережень можна зробити висновок, що при наявності надшару церію тонка плівка платини, що наноситься отримується магнетронним осадженням, менш схильна до спікання під час реакції окислення.

#### *Механізм реакції методом мас-спектрометрії*

Без аналітичної техніки поверхневого аналізу в режимі он-лайн неможливо безпосередньо визначити конкретні елементарні етапи реакцій, що відбуваються на поверхні каталітичних матеріалів. Тим не менше, інтегральна інформація, надана квадрупольним мас-спектрометром, може дозволити розрізнити різні загальні схеми реакцій. В нашому випадку, селективність щодо конкретної реакції

може бути розрахована на основі відносних (відкаліброваних) концентрацій  $H_2$ ,  $CO$  та  $CO_2$ , які корелюються з варіацією сигналу  $O_2$  на реакційну сторона рівнянь (у цьому контексті слід нагадати, що ми не змогли виміряти концентрації води та більшості видів вуглеводів безпосередньо через конденсацію або замерзання цих речовин у холодній пастці). Наприклад, двома і єдиними кінцевими продуктами реакції часткового окислення метанолу (ЧОМ) є водень і  $CO_2$  у молекулярному співвідношенні 2: 1, отже, будь-яке відхилення від цієї реакційної стехіометрії або поява  $CO$  у потоці продуктів реакції означатимуть участь альтернативних шляхів, оскільки ніяке поверхневе накопичення вуглецю не має місце, як було підтверджено спектрами x-ФЕС (див. рис. 4.5 в).

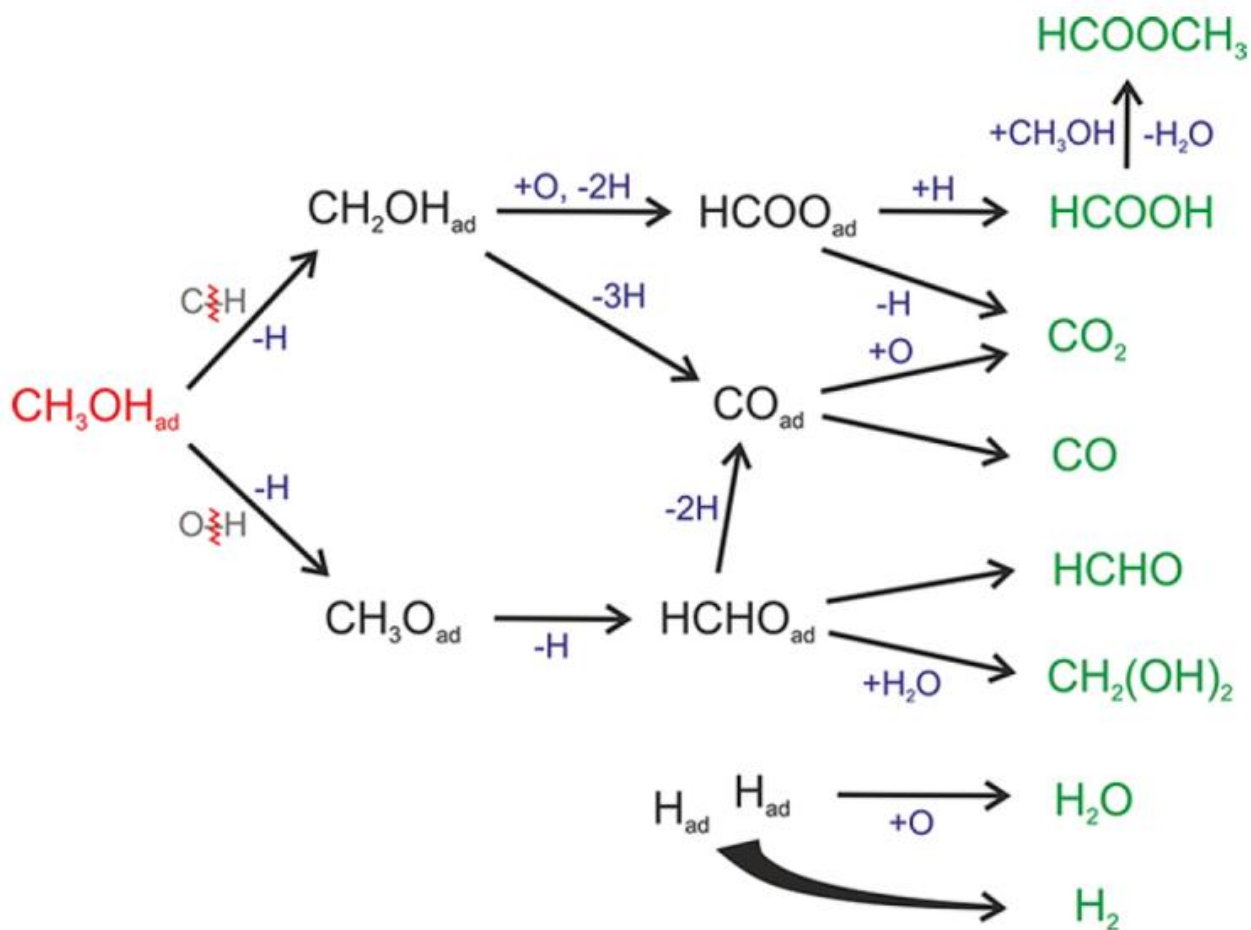
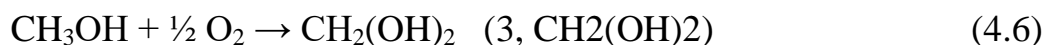
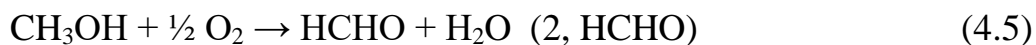


Рисунок 4.9 - Схема реакції процесу окислення метанолу. Кінцеві продукти позначаються зеленим кольором

Повна схема реакції процесу окиснення метанолу наступна. Початкове зв'язування молекули метанолу з поверхнею відбувається шляхом дисоціації зв'язку С – Н або О – Н, утворюючи відповідно  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{Над}}$  (гідроксиметил) або  $\text{CH}_3\text{O}_{\text{Над}}$  (метокси). Крім того, гідроксиметил дегідується до СО або частково окислюється до радикала  $\text{НСОО}$  (формату), який може знову окислюватися до  $\text{СО}_2$  або зв'язуватися з наявним атомом  $\text{Над}$ , щоб утворити мурашину кислоту ( $\text{НСООН}$ ), або метилформат ( $\text{НСООСН}_3$ ) при реакції з додатковою молекулою метанола.

Часткове дегідування поверхневого метокси, навпаки, призводить до формальдегіду ( $\text{НСНО}_{\text{Над}}$ ), який може десорбуватися, повністю дегідуватися до  $\text{СО}_{\text{Над}}$  або утворювати метиленгліколь (або метандіол,  $\text{СН}_2(\text{ОН})_2$ ) шляхом включення молекули води. Незалежно від попередніх етапів реакції адсорбовані молекули СО можуть або безпосередньо десорбуватися, або спочатку окислюватися до  $\text{СО}_2$ , а потім десорбуватися (повне окислення метанолу (4.4), ПОМ). Весь запропонований механізм окислення метанолу наведено на рис. 4.9.

Реакції, що включають всі можливі вихідні продукти, згадані вище (за винятком утворення метилформату, який є лише послідовним етапом гілки мурашиної кислоти), тобто окрім вищезгаданих рівнянь (4.1) – часткової оксидації метанолу (ЧОМ); (4.2) – утворення  $\text{НСООН}$ ; (4.3) – горіння метанолу (ГМ); (4.4) – повного окислення метанолу (ПОМ), описуються додатковими двома хімічними рівняннями:



На основі наведеної схеми розраховано селективність для кожного конкретного реакційного шляху для  $T > 400 \text{ K}$  (сигнали квадрупольного мас-

спектрометра нижче цієї температури не дозволяють проводити аналіз). Отриманий набір графіків показаний на рис. 4.10.

Існує загальна якісна характеристика реакційної картини для всіх зразків  $\text{CeO}_x/\text{Pt}$ , яку можна отримати наступним чином: Два основних реакційних канали - (4.1), що конкурують з перетворенням в мурашину кислоту (4.2) або, врешті-решт, її метиловий ефір через послідовне зв'язування з іншою молекулою метанолу (насправді ми не знайшли доказів наявності метилформату в спектрах квадрупольного мас-спектрометра, хоча це одна з небагатьох органічних молекул, яка не повинна замерзати в холодній пастці).

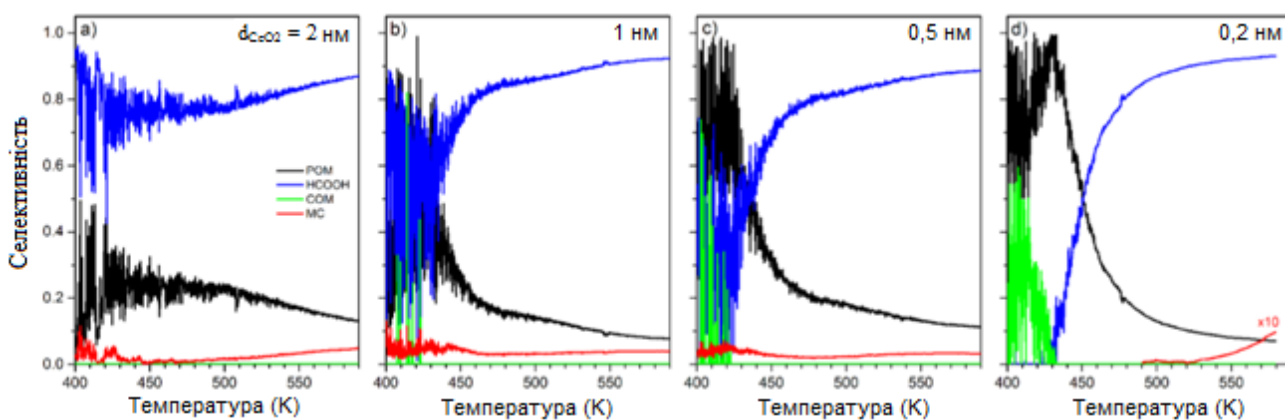


Рисунок 4.10 - Температурна залежність оціненої селективності всіх каталітичних систем церій / платина із залученням 4 запропонованих конкуруючих каналів реакції (докладніше див. Обговорення). Товщина церію ( $d_{\text{CeO}_2}$ ) вказана у верхній частині кожної ділянки.

Надлишок  $\text{CO}_2$ , який спостерігався на початку реакції для шару церію  $\leq 1$  нм, був віднесений до ПОМ (4.4), ймовірно, що походить від прямого окислення на непокритих ділянках платини. Щодо реакції ЧОМ, ми розглядатимемо лише загальний баланс, оскільки наші експериментальні дані не дозволяють кількісно розрізнити, чи протікає він через метокси або гідроксиметил проміжну гілку. На

нижній температурі (приблизно до 430-440 К) селективність часткової оксидації метанолу (4.1) максимальна (це фактично кращий шлях для товщини церію <1 нм). З підвищенням температури відношення  $\text{CO}_2$  до  $\text{H}_2$  падає, тоді як рівень  $\text{CO}$  залишається низьким або не виявляється, що свідчить про поступове переключення на користь реакції (4.2, утворення  $\text{HCOOH}$ ). При більш високих температурах основною ознакою, є початок або стрімке зростання утворення  $\text{CO}$ , що свідчить про участь реакції горіння метанолу (4.3).

Якщо говорити кількісно, то при нижчих температурах чим тоншим є шар церію, тим більше ймовірність окиснення метанолу через ЧОМ. Насправді, зразок, що містить наночастинки церію на платині, досяг загальної (100%) конверсії ЧОМ при температурі близько 430 К (див. рис. 4.10 г). Крім того, при меншому шарі церію кількість утвореного  $\text{CO}$  є меншою, незважаючи на вищу абсолютну ефективність реакції. Початок  $\text{CO}$  спостерігається при дуже різних температурах (між 380-515 К) залежно від товщини церію.

У виробництві водню реакція ЧОМ є переважаючою, оскільки вона дозволяє збирати весь водень, який є в молекулі метанолу, який перетворюється на відносно інертний та екологічно чистий вуглекислий газ як єдиний побічний продукт. Навпаки, в більшості випадків канал ГМ є найменш бажаним, оскільки він утворює окис вуглецю, який виступає отрутою як для каталітичного матеріала, так і для нашого довкілля. З іншого боку, вуглеводні сполуки, як правило, легше виводити з потоку продуктів, ніж  $\text{CO}$  (наприклад, шляхом подальшого риформінгу або дистиляції), що навіть можуть конвертуватись в паливо. У зв'язку з цим каталітичний матеріал, що містить частинки (острівці) церію (0,2 нм) на платині, виявляється на сьогоднішній день найкращим як з найвищою активністю утворення водню, так і з найнижчим абсолютним вмістом  $\text{CO}$  у газовій суміші, що реагує, з урахуванням відносної концентрації  $\sim 0,1\%$  при 530 К і  $\sim 1\%$  при 590 К

(зверніть увагу, крива CO на рис. 4.10 г помножена в 10 разів, щоб бути помітною на графіку).

Ми також ретельно проаналізували інші масові сигнали, записані під час реакції, крім тих, які нанесені на графіках ТПР. Незважаючи на той факт, що більшість видів вуглеводів потрапляє в холодну пастку (так що ми не можемо визначити абсолютні значення концентрації), відносно порівняння залишкових сигналів може пролити додаткове світло на наші інтерпретації. Структури розтріскування більшості простих (C1) молекул вуглеводнів або вуглеводів значною мірою перекриваються, оскільки вони, як правило, містять вклади таких фрагментів, як C<sub>n</sub>H<sub>x</sub> (13-16 а.о.м.) та CO, COH, H<sub>x</sub>COH (28-31 а.о.м.). Крім того, більш високі маси (44-46 а.о.м.) зазвичай спостерігаються для молекул, що містять карбоксильну групу (-COOH). Тому, хоча часто важко або неможливо точно визначити кількість конкретних материнських молекул, зазвичай можна виділити появу певних функціональних груп. Було встановлено (головним чином, на основі сигналів 29 і 46 а.о.м), що відносна концентрація органічних сполук, що містять частину COOH, зростає із зменшенням шару церію, більш ніж у 3 рази між 2 і 0,2 нм. Ця поведінка, по суті, не залежить від температури, за винятком найтоншого прошарку церію, де додаткове посилення (до ~ 60%) спостерігається між приблизно 430-530 К. Це однозначно свідчить про структурну залежність перетворення гідроксиметилу або в мурашину кислоту, або в окис вуглецю, з більшою перевагою до першого шляху, оскільки кількість церію зменшується.

При окисненні метанолу до діоксиду вуглецю на перехідних металах найважливішим фактором, що визначає загальну швидкість реакції, є те, чи відбувається окиснення за так званим непрямим або прямим шляхом (механізм подвійного шляху, вперше запроваджений Капоном та Парсонсом [212-214]). Непрямий шлях включає сильно адсорбований проміжний продукт (в даному випадку CO), тоді як прямий протікає через слабо адсорбований проміжний

продукт (тут форміат або адсорбована мурашина кислота за нашою схемою на рис. 4.9). На практиці отримати бажаний прямий механізм важко досягти на перехідних металах. Цей сценарій може кардинально змінитися, якщо ми модифікуємо каталітичний матеріал таким чином, що він сприятиме окисленню проміжного гідроксиметилу порівняно з його дегідруванням. Як варіант, ми також можемо розглянути «обхідний шлях», припускаючи, що реакція протікає по непрямому шляху, але утворений СОад набагато ефективніше окислюється до СО<sub>2</sub> на Pt завдяки внесенню кисню з церію, отже, не блокуючи поверхню платини. Даний вищезазначений аналіз селективності, швидше, підтримує перевагу щодо реакційного шляху, що не стосується СО.

У будь-якому випадку ключова роль церію в каталітичному окисленні метанолу походить від здатності йонів церію в оксидній решітці відносно легко перемикатися між ступенями окиснення Ce<sup>4+</sup> та Ce<sup>3+</sup> [215], забезпечуючи вивільнення та поглинання кисню решітки з реакційного середовища. Іншими словами, кисень може надходити не тільки до місця реакції через газову фазу, але і з резервуару оксиду церію через окислювально-відновний процес Марса-ван Кревелена [216]. Таким чином, можна очікувати, що існує кореляція між концентрацією центрів Ce<sup>3+</sup> + і окислювальною активністю каталітичного матеріала [215, 217]. В контексті вищезазначеного обговорення, підвищена здатність окислення церію відповідає за зміну переваги щодо окислення метанолу (пов'язаного як гідроксиметил-адсорбат) до діоксиду вуглецю або до мурашиної кислоти за допомогою проміжного продукту форміату. В результаті конкуруючий шлях дегідрування форміату до окису вуглецю пригнічується.

Є вагомі докази зв'язку між скорочуваністю церію та його каталітичною активністю: осадження наночастинок Pt на впорядкованому CeO<sub>2</sub> та відпал до 600 К призводять до помірної зміни коефіцієнта стехіометрії оксиду церію до ~ 1,85, як було встановлено раніше за допомогою резонансної фотоелектронної

спектроскопії [207]; аналогічне значення (1,83) було отримано за допомогою нашого вимірювання x-ФЕС тонкого шару Pt (1 нм) / CeO<sub>2</sub>, отриманого методом магнетронного напилення, яка зросла до 1,94 після другої ТПР в результаті сильно окисного середовища. Представлені тут шари церію, на підтримуючому шарі Pt, навпаки, майже повністю зменшені (стехіометрія нижче ~ 1,6) при дії реакційних умов. Раніше було продемонстровано посилену скорочуваність наноострівців церію, що підтримуються металом, наприклад, для реакцій зсуву води-газу, окиснення CO або дегідрування алкану на CeO<sub>x</sub> / Au [218], CeO<sub>x</sub> / Cu [209, 219] та CeO<sub>x</sub> / Pt [220, 221, 222] інверсного каталітичного матеріала, а також при електрокаталізі [223]. Фундаментальне розуміння взаємодії між церієм та підтримуючим металом було надано для Cu, Ag та Au в недавньому теоретичному дослідженні [224], у висновку про те, що при взаємодії оксид-метал (що є основним внеском до генерації станів Ce<sup>3+</sup>) переважає перенос заряду, який є сильнішим для дрібних наночастинок, ніж для суцільної тонкої плівки церію. В недавньому огляді [225] зв'язок між концентрацією йонів Ce<sup>3+</sup> та зменшеною розмірністю дуже тонкого (2 моношари) оксиду в модельній системі CeO<sub>x</sub> / Pt (111) пояснюється поєднанням більш високої концентрації низькокоординаційних ділянок та міжфазного переносу заряду. Тут слід зазначити, що на відміну від змішаних шарів тонкодисперсної платини в матриці CeO<sub>2</sub> [226], де унікальні каталітичні властивості зазвичай приписуються присутності окремих видів йонізованої платини (а саме Pt<sup>2+</sup>) [227], у цьому випадку ми маємо справу з двома різними (оксидна та металева) сполуками.

Найважливіше значення має потрійна фазова межа між платиною, церієм та сумішшю реагентів, при якій відбувається хімічний зв'язок між поверхнею церію та платиною, головним чином за допомогою зворотного переливання (reverse spillover) кисню від церію до платини. [116].



Крім того, потрійна фазова межа може сприяти підвищенню реакційної здатності, забезпечуючи додаткові ОНад для окислення потенційно отруюючих вуглецевих компонентів [228].

Для того, щоб довести практичну цінність інверсної системи, щойно отриману тонку плівку  $\text{CeO}_x$  (0,2 нм) / Pt піддавали довготривалому випробуванню (витривалості), тобто проведенню реакції окислення метанолу при декількох обраних температурах протягом тривалого час. Результат такого випробування наведено на рис. 4.11, де вихід водню побудований в залежності від часу для трьох поверхневих температур 440, 470 та 500К.

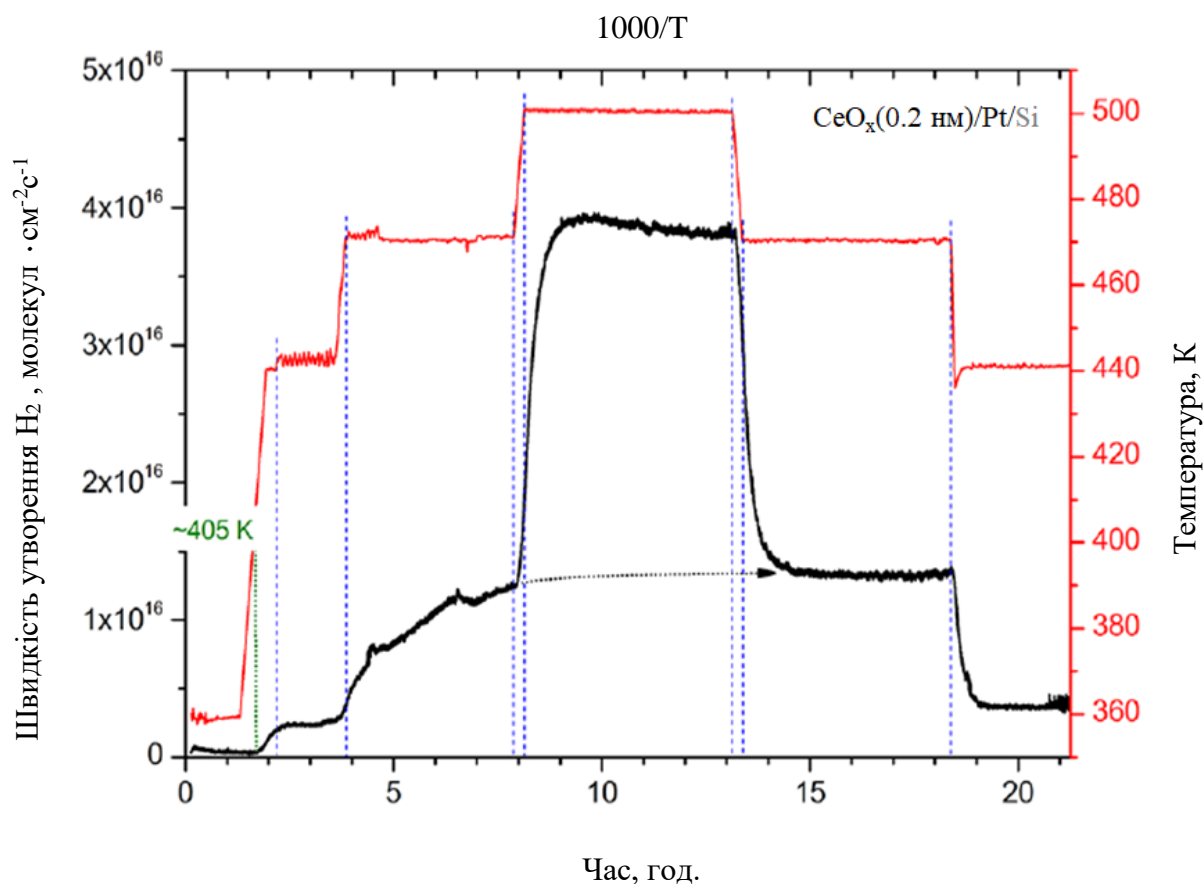


Рисунок 4.11 - Тест на витривалість матеріалу  $\text{CeO}_x$  (0,2 нм) / Pt в умовах протікання реакції за температур 440, 470 та 500 К.

На графіку позначено початок реакції, який відбувся під час початкового температурного спаду приблизно при температурі 405 К, що узгоджується із початком окислення метанолу під час звичайного циклу ТПР, див. рис. 4.3. Коли температуру підвищували до 470К, реєстрували поступове збільшення водневого сигналу, порівняно повільного на відміну від більш швидких переходів від однієї рівноваги до іншої внаслідок температурних перепадів. Ймовірно, цей процес відображає перебудову тонкої плівки, про яку вже згадувалося в попередньому обговоренні. Після стабілізації каталітичний матеріал залишається дуже надійним (про що свідчать другі етапи при 470 та 440К) без будь-яких вимірюваних втрат ефективності протікання реакції навіть після більш ніж 10 годин роботи.

*Неперервний обернений каталітичний матеріал: наночастинки церію - платина*

Всі вищезазначені обернені каталітичні матеріали базувались на суцільних тонкоплівкових шарах платини, у яких лише мала частка матеріалу бере активну участь у процесі окислення метанолу. За рахунок зменшення вмісту цього дорогоцінного металу можна оптимізувати вихід водню на атом Pt.

Перехід від товстих (десятки одношарових або більше) до перервних (близько- або субмоношарових) шарів додає певної складності та відкриває очевидне питання, як, чи на що буде впливати загальна реакційна здатність та селективність церію-платини.

Далі ми проаналізуємо окиснення метанолу на інверсному каталітичному матеріалі, що містить шар церію 0,2 нм на 1 нм платині, нанесеному на пластину Si. СЕМ-аналіз поверхні виявляє суттєві зміни початкової морфології зразка після його впливу на середовище окислення метанолу. На рис. 4.12 зображення підготовленого зразка (а) порівнюється з тією ж поверхнею, що зазнала 2 циклів ТПР (б). СЕМ зображення до циклів ТПР не розкриває жодної структури, що

вказує на те, що спочатку платиновий підшар був суцільним із плоскою морфологією.

Після стабілізації зразка в умовах реакції спостерігається агрегація наночастинок. На рис. 4.12 запропоновано модельне зображення структури зразка до і після реакції.

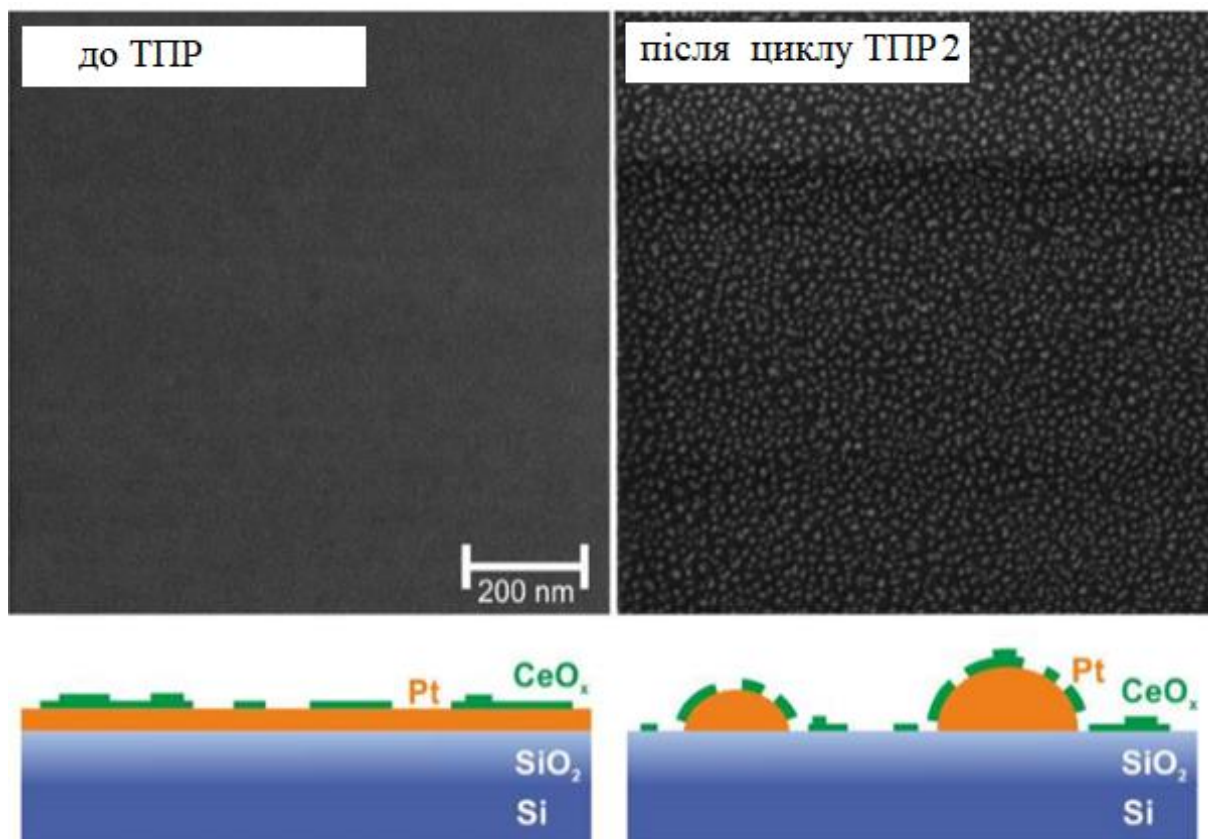


Рисунок 4.12 - Зображення СЕМ (1 мкм) шару 0,2 нм CeO<sub>2</sub>, нанесеного на шар 1 нм Pt а) після осадження, б) після двох циклів окислення метанолу. Внизу кожного зображення пропонується схематичне зображення морфології поверхні.

Результати ТПР, представлені на рис. 4.13 а, показують, що схема реакції на наночастинках CeO<sub>x</sub> / Pt подібна до такої системи на суцільному шарі Pt, незважаючи на набагато меншу кількість благородного металу і, отже, різну морфологію каталітичного шару.

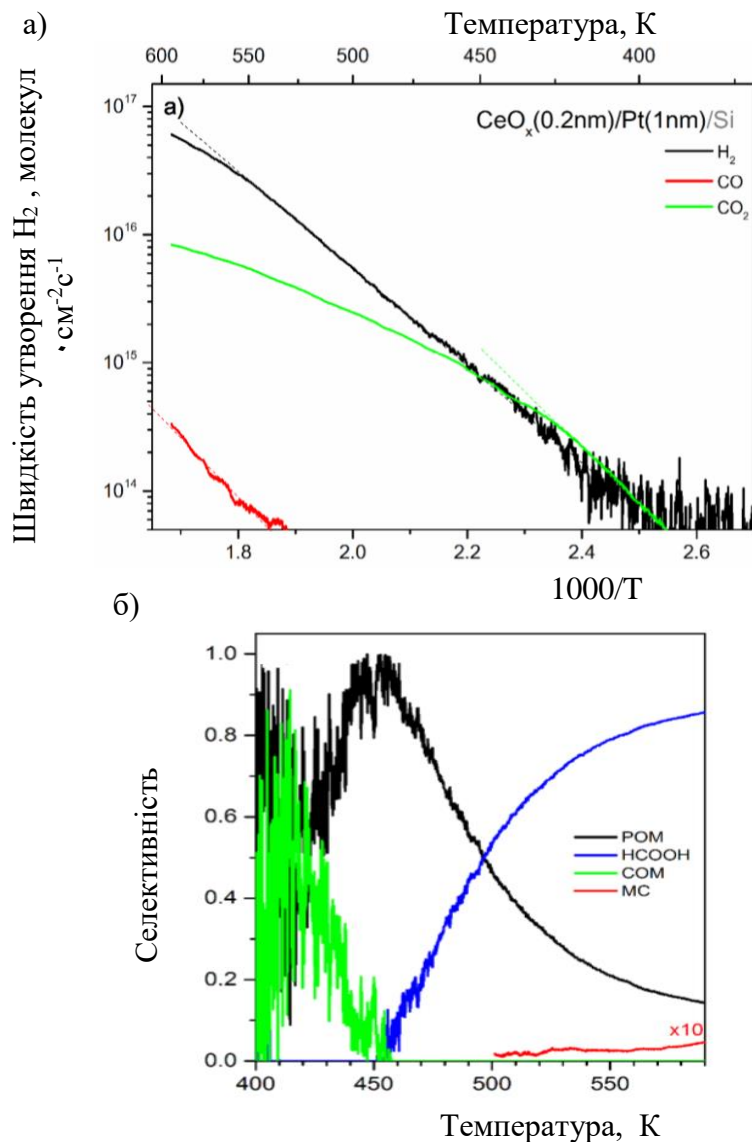


Рисунок 4.13 - а) Швидкість утворення молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  у другому циклі окислення метанолу на наночастинках  $\text{CeO}_x/\text{Pt}$ , б) селективність для різних реакційних шляхів, розраховано з (а).

Вихід водню виявляє абсолютно арреніувський характер майже у всьому температурному діапазоні (лише з невеликим відхиленням вище 550 K), що свідчить про хорошу хімічну стабільність цього каталітичного матеріала в наших умовах. У будь-якій точці частка окису вуглецю в суміші продуктів залишається нижче 1%, що робить сигнал  $\text{CO}$  практично невиявним нижче температури 500 K.

На рис. 4.13 б наведені розрахункові селективності для різних реакційних шляхів для температур вище 400 К. У порівнянні з безперервним інверсним каталітичним матеріалом (рис. 4.10г) максимум для ЧОМ зміщується до дещо вищих температур, що досягають 100% між ~ 440-460 К.

Аналіз зображення стабілізованого зразка (рис. 4.12 б) дає щільність наночастинок  $5500 \text{ мкм}^{-2}$  та прогнозоване відносне покриття 28%, отримуючи середній діаметр частинок 8 нм. Це саме значення було отримано незалежно від статистики кількох прямих вимірювань випадково відібраних зерен на зображенні.

Беручи до уваги вимірювання загальної товщини (1 нм), ми отримуємо середню висоту частинок 3,6 нм, таким чином, їх можна досить добре апроксимувати напівсферичною формою, що призводить до ефективної відносної площі поверхні каталізатора 55%.

Як добре видно на графіку порівняння на рис. 4.14, додавання 0,2 нм шару церію призводить до 9-кратного підвищення каталітичної активності наночастинок платини (при 600 К).

Проте абсолютна ефективність такої системи  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  в області найвищої реакційної здатності (між 550-600К) приблизно в 2 рази менша порівняно з церієм на суцільній Pt. Однак, якщо взяти до уваги ефективну площу поверхні композитних наночастинок (55%), ми отримуємо в основному однакову швидкість реакції на фактичну поверхню благородного метала. В результаті наш інверсний каталізатор  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  досягає частотної зміни на одиницю поверхню приблизно  $150 \text{ с}^{-1}$  при температурі 600 К. Таким чином, окрім вищезазначених суто геометричних міркувань, тут, здається, не вступає в силу помітний нанорозмірний ефект, тому абсолютна віддача повинна бути максимальною, якщо підкладка повністю покрита двошаровим  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$ . З іншого боку, невеликі кількісні відмінності можна помітити в селективності реакції, яка виявляється навіть

більше на користь ЧОМ на цій наноструктурній поверхні, ніж при тому ж вмісті церію на суцільний Pt, з максимальною ефективністю, зміщеною на 20 К у бік більш високих температур (порівняйте рис. 4.10 та 4.13 б).

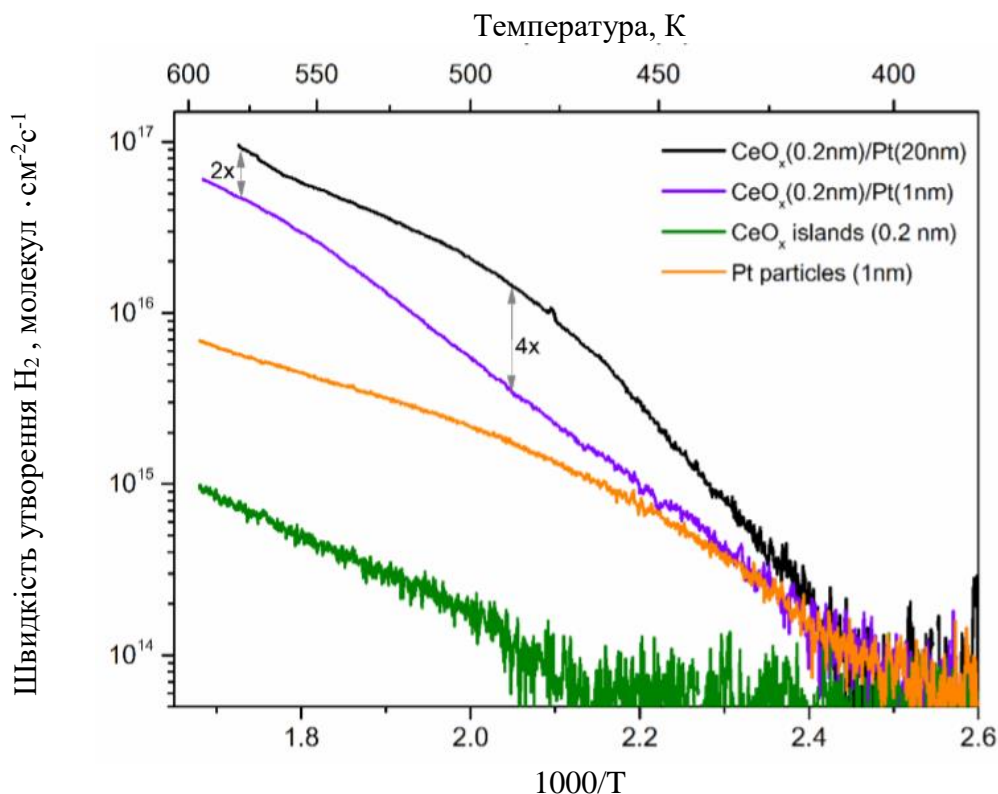


Рисунок 4.14 - Активність перетворення метанолу у водень шару  $\text{CeO}_2$  (0,2 нм), нанесеного на тонку плівку Pt (20 нм) та наночастинки Pt (1 нм), у порівнянні з чистими наночастинками Pt (1 нм) та первинним шаром  $\text{CeO}_2$  (0,2 нм).

Маючи це на увазі, ми можемо зробити висновок, що використання компонента благородного металу можна додатково оптимізувати, наносячи тонший шар Pt, достатньо для того, щоб бути безперервним (або майже таким) і залишатися таким після реакції окислення метанолу. Таким чином, фактичне значення ідеальної товщини платини, як правило, залежить від енергії адгезії між обраною підкладкою та платиною, що вносить додатковий ступінь свободи в

процес оптимізації в конструкції церієво-платинового інверсного каталітичного матеріала.

Серед усіх інверсних тонкоплівкових шарів  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$ , досліджених у цих роботах, саме найменший шар оксиду церію (середня товщина 0,2 нм), проявив чіткий механізм перетворення метанолу у водень. Оптимальні умови роботи каталітично активного шару при стехіометрії (2 : 1) суміші метанолу + кисень при температурі 430 К, забезпечують на порядок більший вихід водню, ніж суцільний чистий шар Pt, і майже 100% селективність по відношенню до реакції часткової оксидації метанолу, шкідливий компонент CO в цьому випадку не було зареєстровано. При більш високих температурах поступовий перехід на конкуруючі реакції призводить до отримання  $\text{HCOOH}$  та водню, зберігаючи рівень побічного продукту CO на дуже низькому рівні (нижче 1%). Мас-спектрометричний аналіз продуктів реакції свідчить, що реакція окислення метанолу на  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  протікає насамперед за допомогою первинного розщеплення метанолом C – H та подальшим утворенням проміжних сполук гідроксиметилу та формату. Вклад церію в загальну реакційну здатність двошарового каталізатора церій - платина пояснює високу відновлюваність церію. Ця окисно-відновна здатність посилюється при надтонкому (переривчастому) шару церію. Поєднання такого надзвичайно активного оксиду з наявністю поверхневих ділянок частково непокритого металу Pt утворює реактивну трифазну межу, де острівці церію служать донорами кисню та сприяють окисленню метанольних проміжних продуктів на сусідніх ділянках Pt. Було виявлено, що такий же ефект легування церію на реакційну здатність зберігається і для несцільного шару Pt, що відкриває можливість для подальшої оптимізації каталітично активної кількості Pt, його поверхневої морфології чи рівня дисперсності металу. У випадках, коли присутність побічних продуктів, окрім  $\text{CO}_2$  (головним чином  $\text{HCOOH}$  та CO), в реакційній суміші не є проблемою, пряме

перетворення на водень може бути досягнуто при температурі 600 K за допомогою такого типу каталітично активного матеріалу. Запропонований обернений каталізатор  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  є прикладом термодинамічної синергії між різними компонентами гетерогенного каталізатора типу оксид-метал на відміну від звичайної конфігурації, де субстрат-носії часто грає пасивну роль, або його хімічний зв'язок з активним металом сильно покладається на поверхневу дифузію.

Для більш детального розуміння каталітичної активності платини з  $\text{Me}$ ,  $\text{MeO}$  були проведені схожі дослідження оксиду вольфраму як матеріалу для отримання водню шляхом часткового окислення метанолу, що розглянуто в роботі [114]. Оксид вольфраму, як чистий, так і легований платиною, отримували методом реактивного магнетронного напилення на кремній та на активовані вуглецеві субстрати. Дві товщини оксиду було виділено для аналізу морфологічного та хімічного ефекту носія. Субстрат з активованим вуглецем був підготовлений методом магнетронного напилення та подальшим травленням в кисневій плазмі.

Термо-програмована реакція на чистому оксиді вольфраму показала, що присутність активованого вуглецю в якості субстрату призводить до посиленої активності щодо виділення водню та зниження відносних концентрацій небажаних оксидів вуглецю в кінцевих продуктах реакції.

Обидва ефекти були значно вираженими на тонких шарах плівкового матеріалу. Легування вищевказаних тонких плівок платиною призводить до збільшення виділення водню у всіх випадках. Однак вплив додавання  $\text{Pt}$  суттєво залежить від товщини оксидних шарів. Протікання реакція на товстих плівках легуваних  $\text{Pt}$  майже не залежить від типу підкладки і виявляє перевагу повного окислення метанолу (отримання води та вуглекислого газу).

Наявність платини в тонких плівках призводить до значного збільшення виробництва водню для обох типів носія, однак проміжний шар з активованим вугіллям частково знижує користь  $\text{Pt}$  завдяки конкуруючим електронним



взаємодіям  $WO_x$  з обома сполуками. З іншого боку, активоване вугілля відіграє позитивну роль у посиленні селективності реакцій щодо повних шляхів дегідрування. Продемонстровано, що система Pt- $WO_x$  являє собою універсальний матеріал для каталітичного окислення метанолу (а можливо, і інших спиртів), який можна порівняно легко підлаштовувати за рахунок зміни його товщини, вмісту платини та наявності прошарку з активованим вугіллям (рис. 4.15, рис.4.16).

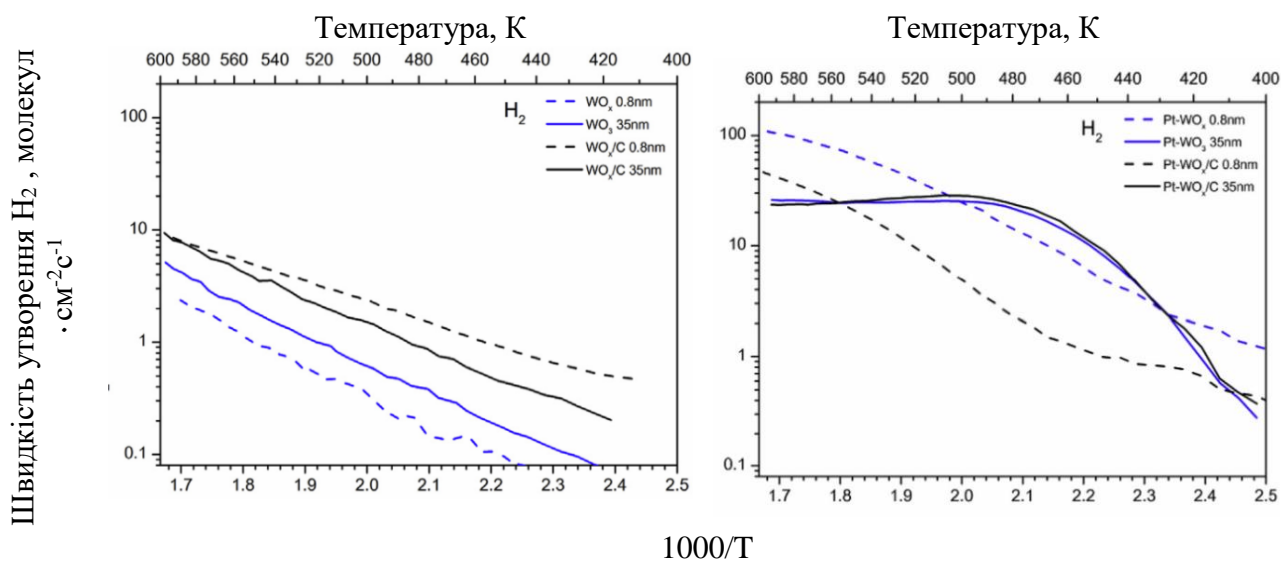


Рисунок 4.15 - Швидкість утворення водню при окисленні метанолу на різних тонкоплівкових шарах  $WO_x$ ,  $WO_x / C$ , Pt –  $WO_x$ , Pt –  $WO_x / C$ .

Розвиток каталітично-активних матеріалів ПК за умов детального розуміння хімічних процесів має вирішальне значення для широкого впровадження енергетичних пристроїв на ПК.

Отримати інформацію у газовій фазі дещо простіше, чітко визначеним та контрольованим методом у порівнянні з рідкою фазою, де багатостадійність процесів визначає більш складний механізм протікання реакцій (глава 1).

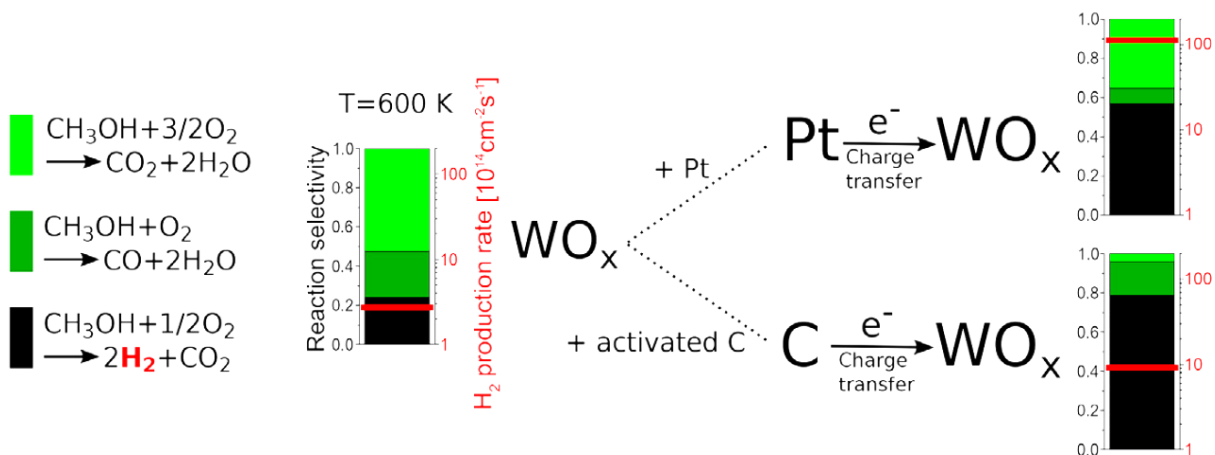
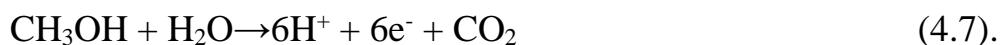


Рисунок 4.16 - Селективність реакцій на тонких плівках  $WO_x$ ,  $WO_x/C$ ,  $Pt-WO_x$ ,  $Pt$  –  $WO_x$ , наприкінці другого циклу окислення метанолу (600 K).

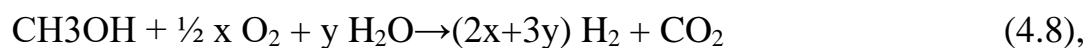
Для визначення механізмів протікання реакцій МПК при електрохімічному перетворенні на електрику в даній частині роботи ми використовували мас-спектрометричні дослідження *in-situ* при одночасних потенціодинамічних вимірюваннях електричних характеристик ПК [229] для аналізу складу продуктів реакції анодного електроду МПК з полімерним електролітом в умовах статичного режиму роботи. Основний продукт окислення метанолу на аноді ( $CO_2$ ), а також інші потенційні побічні продукти контролювали та співвідносили з електричними величинами, отриманими одночасно (зовнішня напруга та струм комірки).

#### 4.2.2 Мас-спектрометричні дослідження МПК з полімерним електролітом

На паливній комірниці анода метанол окислюється на вуглекислий газ і шість протонів (як йонів водню) плюс шість електронів. Анодна напівреакція - це, в основному, паровий риформінг метанолу:



Протони проникають через мембрану і реагують на катоді з киснем, утворюючи воду. У практичних системах паливної комірки комбінована схема риформінгу (також відома як окисне реформування метанолу) [230], тобто одночасного риформінгу метанолу за допомогою реакцій парового риформінгу (4.7) та часткового окислення метанолу (4.1). Частку будь-якого способу реакції та відповідних енергій за даної методики можна регулювати через співвідношення кисень і метанол. Або при використанні хроматографії чи мас-спектрометра з м'якою йонізацією [231]. Загальну реакцію окисного риформінгу метанола можна записати як



де  $x+y=1$  головні стехіометричні умови.

Крім  $\text{CO}_2$ , під час електро-окислення метанолу на аноді можуть утворюватися інші різні поверхневі проміжні продукти, загалом  $\text{CO}$  і  $\text{CO}$ -подібні фрагменти, такі як  $\text{COH}_{\text{ads}}$  (формильний радикал),  $\text{HCO}_{\text{ads}}$  (ізоформильний радикал) та  $\text{HCOO}_{\text{ads}}$  (гідрокарбоксільний радикал) [196], з побічними продуктами формальдегіду ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) та мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ ) [197]. Ці утворення, як правило, не окислюються, залишаються адсорбованими на поверхні каталітичного матеріала, і, таким чином, можуть викликати обмеження швидкості протікання всього процесу електро-окислення, або навіть дезактивувати каталітично активні центри (тимчасово або постійно) [198, 229]. Крім того, певний відсоток проміжних речовин або молекул метанолових реагентів може десорбувати до окислення до  $\text{CO}_2$  і, таким чином, додатково знижувати ефективність використання палива, не проходячи повного шляху окислення.

Дослідження перетворення метанольного паливного в реальних умовах роботи МПК за допомогою он-лайн спектрометрії було вперше представлено Wasmus та ін. [229], який продемонстрував залежність між складом води-метанолу та ефективністю процесу електро-окислення каталізаторів Pt та Pt-Ru. У цій роботі ми надаємо отримуємо детальну характеристику процесів, що протікають в низькотемпературних метанольних паливних комірках з матеріалами Pt та Pt-Ru в широкому діапазоні робочих умов і порівнюємо їх з традиційними, використовуючи стандартну подачу рідкого палива, аби продемонструвати високий потенціал використання газової фази подачі палива.

Експериментальна паливна комірка була підключена до описаної лабораторної мікрореакторної системи, яка описана в роботі [129].

Відносні молекулярні концентрації основних продуктів  $H_2$  ( $m/z = 2$  а.о.м.), CO (28 а.о.м.), CO<sub>2</sub> (44 а.о.м.) та O<sub>2</sub> (32 а.о.м.) обчислювали із сигналів струму мас-спектрометра, використовуючи коефіцієнти чутливості, отримані експериментально шляхом калібрування з чистих газів [129]. Проводився також моніторинг інших мас для виявлення можливих побічних продуктів: 4, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 29, 30, 31, 34, 40, 45, 46, 60 та 75 а.о.м.. Сигнали мас-спектрометра були синхронізовані з електричними вимірюваннями з урахуванням затримки через транспортування газів від паливної комірки до аналітичної камери мас-спектрометра, яка складала 120с.

Всі МК були досліджені в умовах статичної напруги чи струму (рис. 4.17), а динамічну поведінку розглядали за допомогою методики [232, 233].

Вертикальні шкали були встановлені таким чином, аби 100% конверсії метанолу відповідало максимальній величині густині струму, обчисленій теоретично з відомою швидкістю транспортування палива та припущенням, що всі 6 електронів збираються з кожної молекули метанолу.

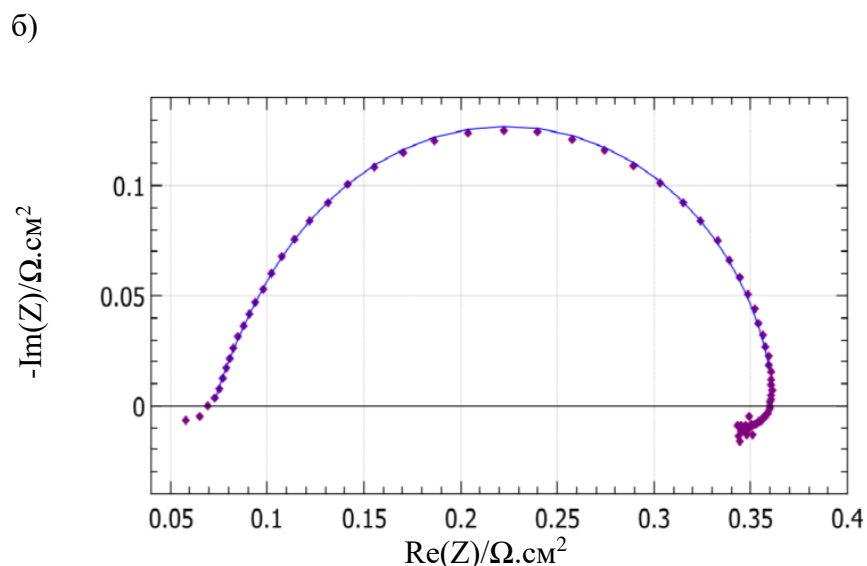
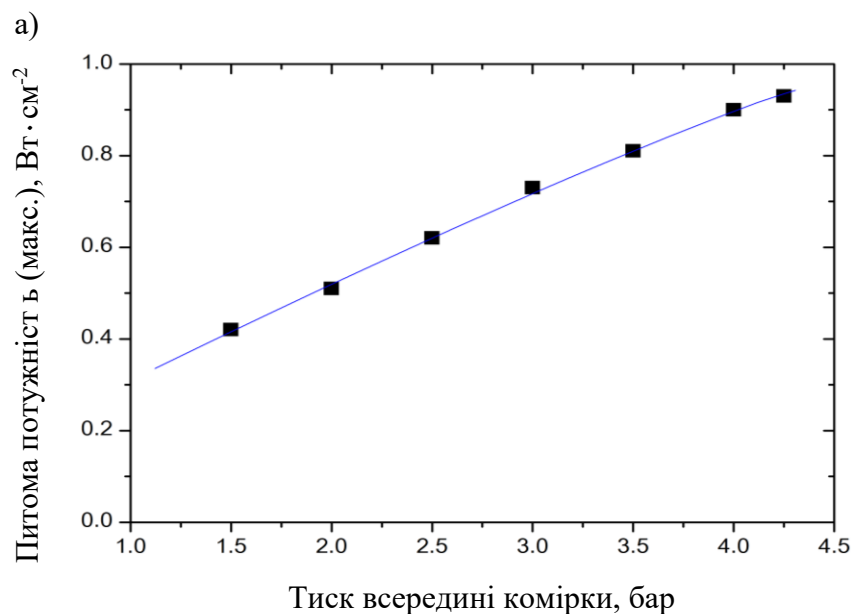


Рисунок 4.17 – Залежність максимальної питомої потужності ПК від тиску в середині комірки а) та спектр електрохімічного імпедансу ПК для значення тиску 3 бар б).

За цих умов експерименту та концентрації палива, квадрупольним мас-спектрометром були виявлені зміни лише в сигналі 44 а.о.м. Ідеальна кореляція між генерованим струмом і викидом  $\text{CO}_2$  разом із відсутністю побічних продуктів у вихлопній лінії анода паливних комірок дозволяє припустити, що конверсія метанолу на аноді відбувається за допомогою оптимальної анодної реакції (4.7).

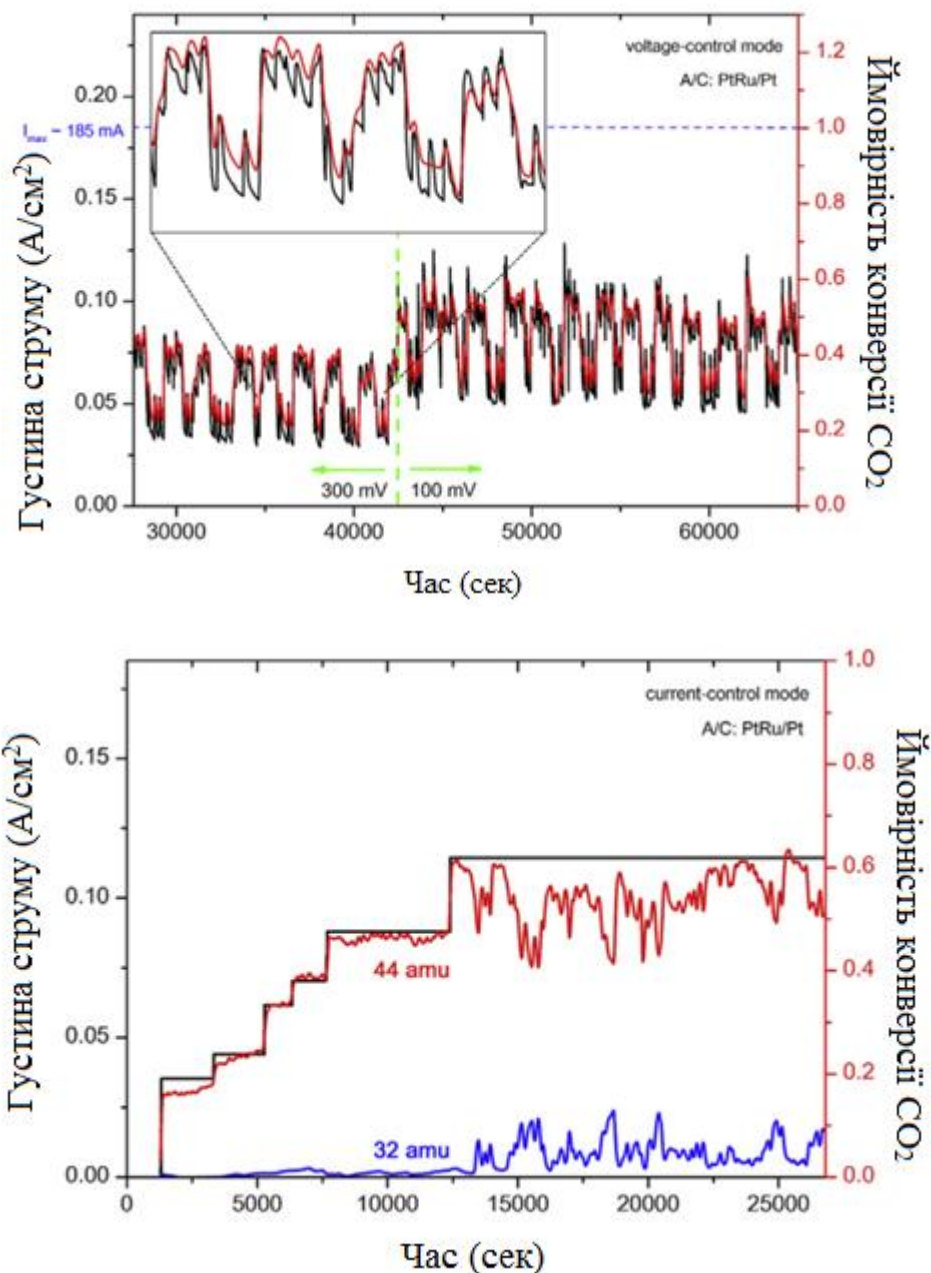


Рисунок 4.18 - Залежність густини струму (чорна лінія) та швидкості утворення CO<sub>2</sub> (червона лінія) від часу для ПК PtRu анодно електроду з паливом дво молярного розчину метанолу в режимі постійної напруги та струму. Вставка показує розширений 2-годинний тест на початку. Синя крива в являє собою сигнал O<sub>2</sub> з мас-спектрометра на аноді, нормований так само, як і сигнал CO<sub>2</sub>. Сигнали, зареєстровані QMS, зміщені на 120 с, для компенсації часу затримки шляху вихідного потоку з ПК до мас-спектрометра.

Однак у режимі регулювання напруги, показаному на рис. 4.18, можна спостерігати сильні осциляції в роботі паливної комірки. Вони не пов'язані з появою побічних продуктів, які вказували б на зміну режиму реакції, отже, вони можуть мати інший не хімічний характер.

Аналіз за допомогою перетворення Фур'є вихідного сигналу виявив дві періодичності. Осциляції кожні 1720 с були виявлені через коливання концентрації води в паливній комірці (періодичне висушування та повторне зволоження через канали паливної комірки за рахунок конденсації водою). Їх можна зменшити за рахунок кращого управління водою (зволоження), оскільки цей фактор впливає на мембранні властивості (проникність, провідність, фізичну форму тощо) і має вирішальне значення в паливних комірках з протон-обмінним типом мембрани. Більш швидкі коливання (приблизно с періодом 745 с) пов'язані з просторовою неоднорідністю метанолу в анодному електроді, коли склад подачі палива змінюється в залежності від довжина газорозподільного каналу, що проявляє коливальну поведінку через можливу залежність кінетики реакції від часткових концентрацій компонентів на поверхні каталітично активних центрів [234], або залежно від концентрації механізму реакції, коли наприклад звичайний паровий риформінг конкурує з частковою оксидацією метанолу (проникнення кисню крізь мембрану з боку катода, який не було виявлено експериментально) [23, 236].

Тим не менш, ефективність комірки може бути додатково стабілізована зовні, за рахунок керування потенціостатом в режимі постійного струму замість режиму управління напругою; в цьому випадку напруга в комірці може змінюватися з часом, але струм підтримується обмеженим постійним значенням. Результат такого вимірювання показаний на рис. 4.17 б, де номінальне значення струму збільшувався поетапно з 40 до 130 мА. Знову ж таки, існує досить хороша пропорційність між електричним струмом та утворенням  $\text{CO}_2$ . Однак, коли

густина струму перевищує певний рівень (у цьому випадку між 100-130 мА см<sup>-2</sup>), знову виникають нестабільності і, в той же час, спостерігається антикорельована поведінка кисневого сигналу (32 а.о.м) (див. рис. 4.5 б). Характер цих поточних коливань досить нестабільний, без періодичності.

Перш за все це може бути викликано викидом вуглекислого газу (обмеженням транспорту) [237], що часто є проблемою, особливо при пасивному збільшенні потенціалу комірки, і може спричинити перехресне перекидання кисню (експериментально не підтверджено). [238].

Графік кореляції між генерованим струмом ПК та утворення CO<sub>2</sub> (вимірюється в режимі контролю напруги) представлений на рис. 4.8. Всі дані вимірювань ПК, при значеннях напруги 150, 200 та 250 мВ відображено на одному графіку. Червона пунктирна лінія на цьому графіку, що представляє теоретичне співвідношення на основі реакції (4.7) (даючи 6 електронів на кожен молекулу метанолу), забезпечує ідеальну відповідність до експериментальних даних.

*Теоретична лінія розраховується наступним чином.*

Співвідношення між відносною молекулярною концентрацією метанолу у водневому розчині (суміш метанол + вода)  $c_{MeOH}$  та рідким еквівалентом молярності метанолового палива  $\eta_{MeOH}$  (молів на об'єм), розведеного у воді, можна виразити як

$$\eta_{MeOH} = 1 / [ M_{MeOH} / \rho_{MeOH} + M_{H_2O} / \rho_{H_2O} \cdot ( 1 / c_{MeOH} - 1 ) ] \quad (4.9)$$

або, виражене зворотно,

$$c_{MeOH} = 1 / [ \rho_{H_2O} / M_{H_2O} ( 1 / \eta_{MeOH} - M_{MeOH} / \rho_{MeOH} ) + 1 ] \quad (4.10)$$



де  $\rho_{\text{MeOH}}$ ,  $M_{\text{MeOH}}$  та  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  - масові концентрації та молярні маси метанолу та води відповідно. Для  $\eta_{\text{MeOH}} = 2 \text{ M}$  ми отримуємо відносну концентрацію метанолу в потоці пари  $c_{\text{MeOH}} = 0.0378$ .

Об'ємна витрата метанолу визначається швидкістю потоку газу-носія (He) до насичувача метанолу ( $f^{\text{He}}_{\text{MeOH}}$ ) та відносної концентрації метанолу в суміші газової фази, що залежить від його часткового тиску пари  $i$ , отже, залежить від температури:

$$f_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}}) = f^{\text{He}}_{\text{MeOH}} \cdot P_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}}) / P_{\text{tot}} \quad (4.11)$$

де  $P_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}})$  - парціальний тиск пари метанолу при заданій температурі і загальний тиск потоку в трубопроводі подачі газу ( $P_{\text{He}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{MeOH}}$ ). Для отримання бажаної концентрації палива потік газу-носія повинен бути розділений між двома сатураторами. Комбінуючи з аналогічним рівнянням для насичення води, ми можемо виразити необхідну швидкість потоку  $f^{\text{He}}_{\text{MeOH}}$  метанолу відносною молекулярної концентрації в суміші метанол + вода ( $c_{\text{MeOH}}$ ) та загальним споживанням ( $f_{\text{tot}}$ ) анодного електроду ПК як

$$f^{\text{He}}_{\text{MeOH}} = f_{\text{tot}} / [ (1 - c_{\text{MeOH}}) \cdot P_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}}) / c_{\text{MeOH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{H}_2\text{O}}) + 1 ] \quad (4.12)$$

що для відповідних малих концентрацій метанолу ( $c_{\text{MeOH}} \ll 1$ ) та  $P_{\text{MeOH}} \geq P_{\text{H}_2\text{O}}$  може бути спрощено до

$$f^{\text{He}}_{\text{MeOH}} \approx f_{\text{tot}} \cdot c_{\text{MeOH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{H}_2\text{O}}) / P_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}}) \quad (4.13)$$

Підставляючи (4.12) в (4.11) ми обчислюємо

$$\begin{aligned} f_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}}, T_{\text{H}_2\text{O}}) &= \\ &= f_{\text{tot}} / P_{\text{tot}} [ 1 / P_{\text{MeOH}}(T_{\text{MeOH}}) + (1 - c_{\text{MeOH}}) / c_{\text{MeOH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{H}_2\text{O}}) ] - 1 \end{aligned} \quad (4.14)$$

або, якщо виражати відносним тиском пари  $\sigma_x = P_x / P_{tot}$ ,

$$f_{MeOH}(T_{MeOH}, T_{H_2O}) = \\ = f_{tot} / [ 1 / \sigma_{MeOH}(T_{MeOH}) + (1 - c_{MeOH}) / c_{MeOH} \cdot 1 / \sigma_{H_2O}(T_{H_2O}) ] \quad (4.15)$$

Для обчислення тиску пари обох речовин можна використати емпіричні формули, засновані на рівнянні Клаузіуса-Клапейрона, таким чином, для  $P_{He} = 101.5$  кПа

$$\sigma_{MeOH}(T_{MeOH}) = 1.3135 \times 10^{-3} \cdot 10^{(-2001.663/T_{MeOH[K]} + 8.8017)} \quad (4.16)$$

$$\sigma_{H_2O}(T_{H_2O}) = 1.3135 \times 10^{-3} \cdot 10^{(-2228.799/T_{H_2O[K]} + 8.8535)} \quad (4.17)$$

Для  $f_{tot} = 80$  sccm,  $T_{MeOH} = 315$  К,  $T_{H_2O} = 343$  К, та  $\eta_{MeOH} = 2$  М результуючою вимогою для  $f_{MeOH}^{He}$  буде значення 2.35 sccm.

Основна крива на рис. 4.19 представляє залежність ймовірності перетворення метанолу у  $CO_2$  від загальної витрати паливної суміші  $He + H_2O + CH_3OH$ . Співвідношення метанолу до води в подачі палива встановлювали таким чином, щоб отримати молярний еквівалент 2 М рідкого розчину, зовнішня напруга паливної комірки становила 350 мВ.

На вставці на рис. 4.19 показаний приклад двох мас-спектрів продуктів реакції анодного електроду МПК, отриманого в діапазоні 0-100 а.о.м. для комірки, що працює при низькій напрузі (10 sccm, середня густина вихідної потужності ~ 10 мВт см<sup>-2</sup>) та за відносно високої напруги (80 sccm, середня густина вихідної потужності ~ 40 мВт см<sup>-2</sup>). Найпоширенішими фрагментами, виявленими в процесі роботи метанольної паливної комірки з паливного електроду, є діоксид вуглецю ( $CO_2$ , основна маса 44 а.о.м.), формальдегід ( $HCHO$ , 30 а.о.м.), мурашина

кислота ( $\text{HCOOH}$ , 46 а.о.м.), метилформат ( $\text{HCOOCH}_3$ , 60 а.о.м.), вода ( $\text{H}_2\text{O}$ , 18 а.о.м.), водень ( $\text{H}_2$ , 2 а.о.м.) та метан ( $\text{CH}_4$ , 16 а.о.м.). У деяких випадках (наприклад, високий потенціал комірки) також спостерігався диметоксиметан ( $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ , 75 а.о.м.).

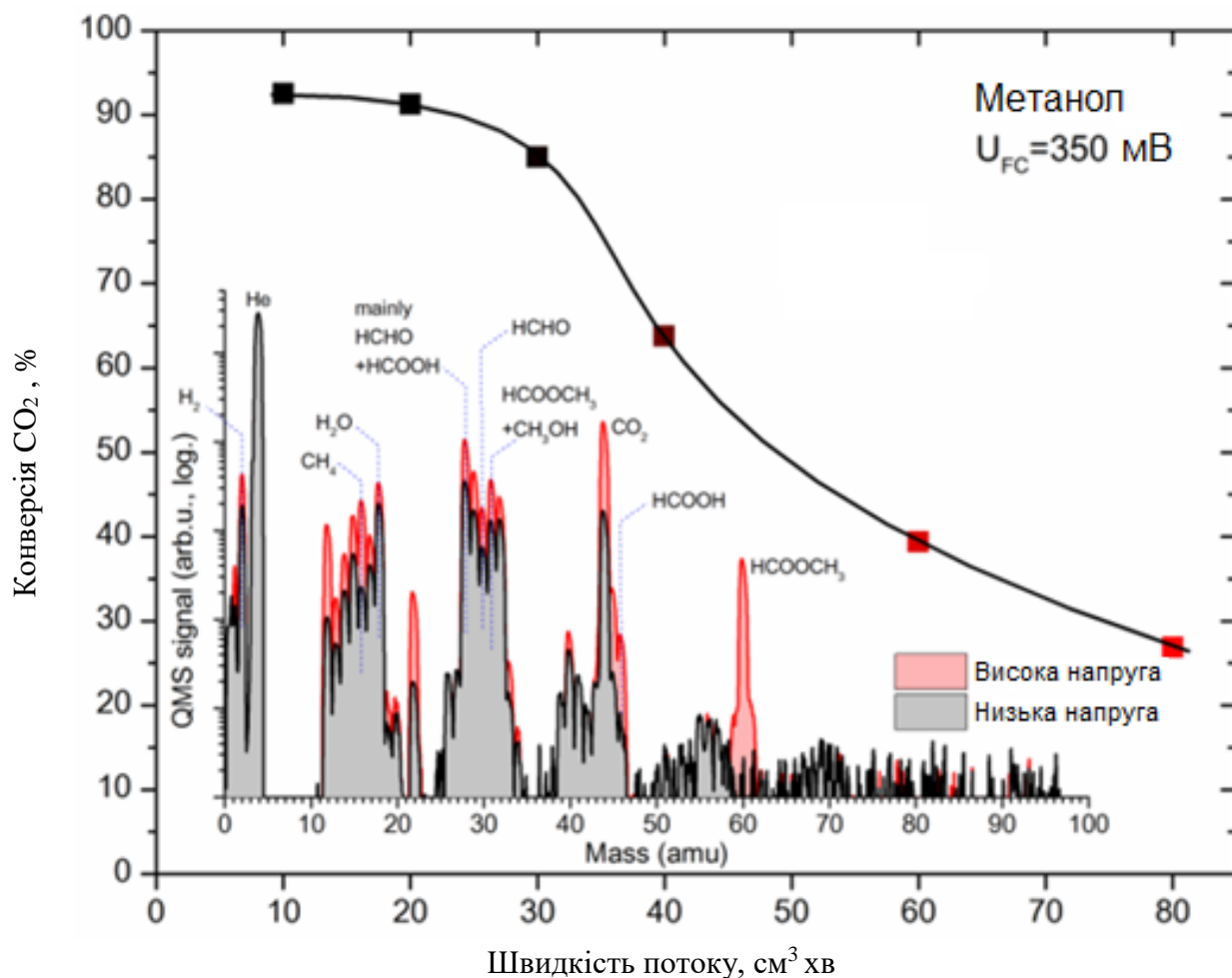


Рисунок 4.19 - Залежність ймовірності перетворення метанолу в  $\text{CO}_2$  від споживання палива, що подається на анодний електрод ПК. Концентрація метанолу становила 2 М, потенціал комірки 350 мВ. Вставка: Порівняння типових мас-спектрів анодного виходу МПК, отриманого при низькій та високій напрузі ПК.

Пікова інтенсивність отриманих мас-пиків порівнювали між різними експериментами, але різну масу не можна порівнювати взаємно, оскільки це суміш фрагментарних сигналів мас-спектрів (на відміну від робіт по йонізації молекул, де модернізований мас-спектрометр дозволяє виявити конкретний компонент за рахунок регульованої енергії йонізації, так званої м'якої йонізації). Кількісна оцінка проведена за вищеописаними розрахунками концентрації для двох типів каталітично-активних матеріалів

Доповнимо, що за припущенням, коли немає іншого обмежуючого чинника, такого як нестача води або нестача окиснювача в катодному електроді, ми можемо обчислити теоретичне значення максимального струму, який може досягти метанола паливна комірка для даних умов. Закон Фарадея визначає співвідношення між споживанням реагенту (кількісно визначеним мольним потоком палива  $q_{MeOH} = dN_{MeOH}/dt$ ) і струмом електронів (I) як

$$I = 6 \cdot F \cdot q_{MeOH} \quad (4.18)$$

Об'ємна витрата може бути перетворена в молекулярну витрату через молярний об'єм газу ( $V_m = 22.414 \text{ л.моль}^{-1}$ ) як

$$q_{MeOH} = f_{MeOH} / V_m \quad (4.19)$$

Отже, оцінюючи всі константи як єдине значення та поєднуючи вищевказані рівняння з рівнянням (3.13) отримуємо

$$I_{[A]} \approx 0.43047 \cdot f_{tot[sccm]} / \left[ \frac{1}{\sigma_{MeOH}(T_{MeOH})} + (1 - c_{MeOH}) / c_{MeOH} \cdot \frac{1}{\sigma_{H_2O}(T_{H_2O})} \right] \quad (4.20)$$

Теоретична лінія розрахована за описаним вище принципом позначена пунктирною лінією на рис. 4.20. Помірний розкид значень по обидві сторони теоретичної лінії пов'язане головним чином з частковою тимчасовою розв'язкою масового сигналу та струмом під час переходів, спричинених помітно плавною реакцією (4.7) порівняно з вимірюваними електричними величинами (див. вкладку на рис. 4.18).

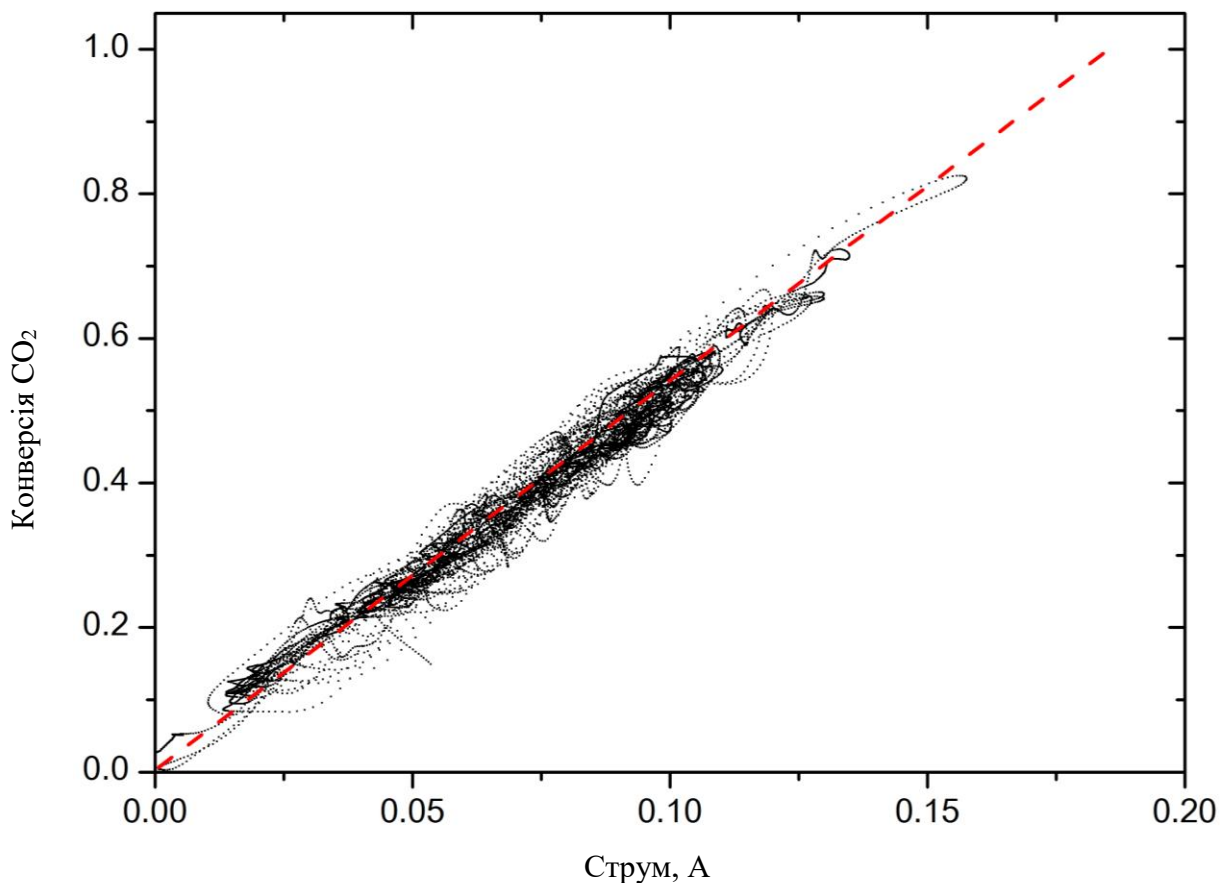
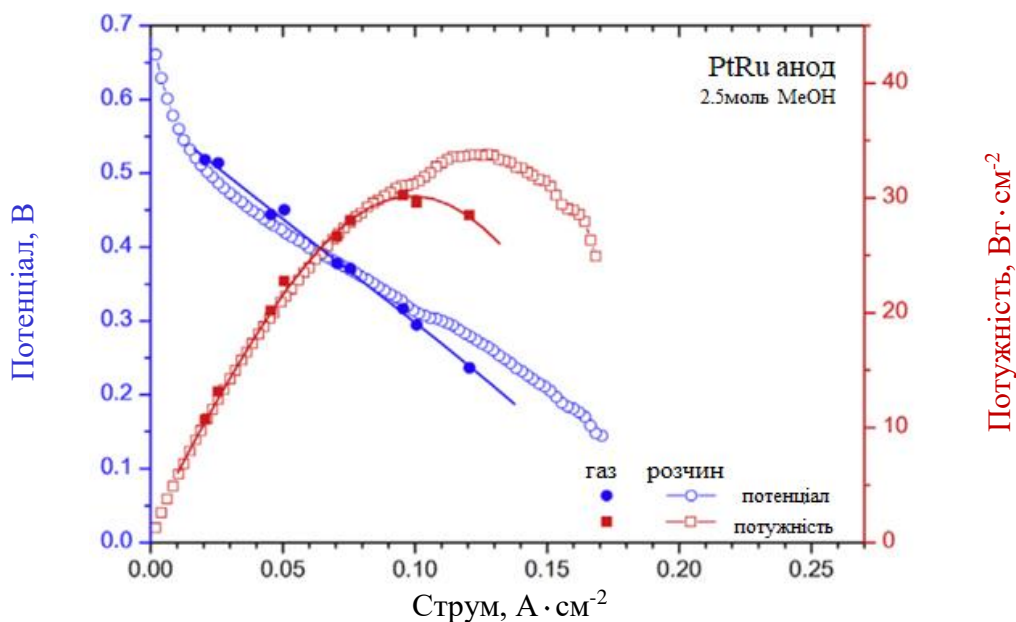


Рисунок 4.20 - Кореляція між генерованим електричним струмом та кількістю  $\text{CO}_2$ , що утворюється МПК з паливним електродом PtRu, в режимі контролю напруги при 150, 200 та 250 мВ з 2 М паливом у вигляді пари. Пунктирна лінія представляє теоретичне співвідношення для 6 отриманих електронів на одну молекулу метанолу.

Ця відповідність між вимірюваним струмом і сигналом  $\text{CO}_2$  доводить, що коли молекула метанолу бере участь у реакції, вона зазнає повного дегідрування.

Абсолютна ефективність конверсії метанолу в даних умовах досягає максимальних значень близько 70%.

а)



б)

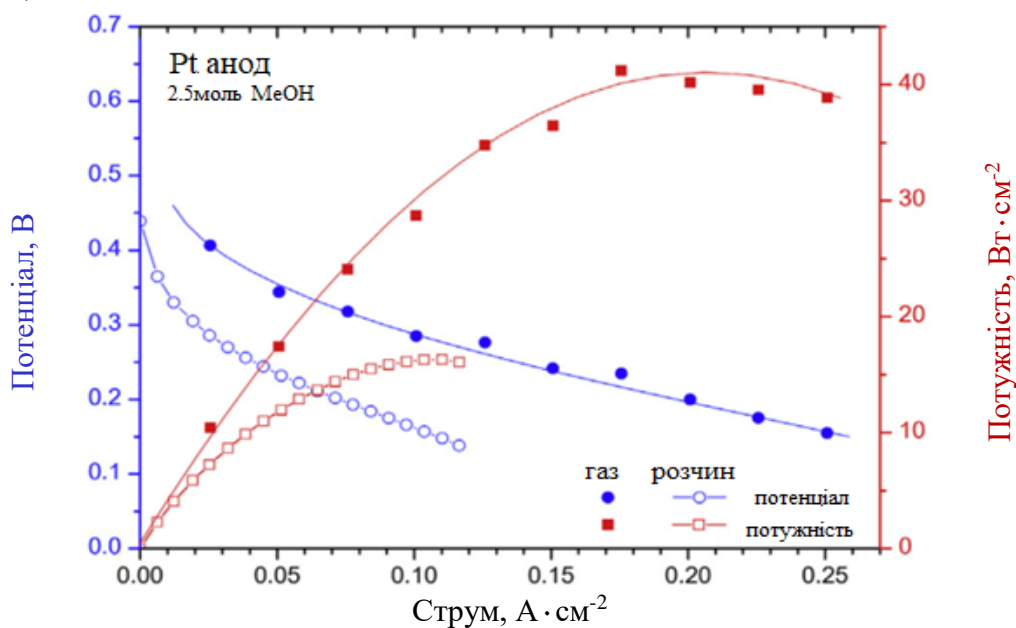


Рисунок 4.21 - Криві ефективність МПК з рідким паливом (відкриті символи) та газом (суцільні символи) для PtRu а) та Pt б) анода. Поляризаційні криві (синій) та відповідні залежності питомої потужності (червоний). Концентрація палива постійна, 2,5 М метанолу.

Ідентична, щойно зібрана паливна комірка з електродами PtRu/Pt була досліджена на ефективність. На малюнку 4.21 а показано діаграми вольтамперної характеристики (IV) та крива питомої потужності (PV), отримані при постійній концентрації MeOH (еквівалент 2,5 М) та їх порівняння з ефективністю ПК, що працює за стандартних умов водного розчину палива (2,5 М розчин метанолового палива).

До густини струму близько 100 mA cm<sup>-2</sup> ефективність ПК не чутлива до подачі палива в газовій чи рідкій фазі, і лише при більших потужностях рідке паливо починає давати дещо кращі результати. Дуже схожу поведінку спостерігали Xu et al. [239].

Натомість при використанні паливного катода з чистої Pt (рис. 4.21), ефективність паливної комірки з газовим паливом краща, ніж на стандартному PtRu електроді. Більш того, з подачею пари у наших експериментах (тобто в часовому проміжку десятків годин) не було виявлено довготривалої втрати ефективності на відміну від паливної комірки з рідким паливом, яка демонструє відносно швидку втрату ефективності (протягом декількох хвилин; наприклад, в режимі отримання енергії, навіть мінімальної).

Всі вищезазначені результати були отримані при відносно низьких концентраціях метанолу. Очевидним буде питанням чи можливе отримання більшої потужності (кращу ефективність), якщо збільшити вміст метанолу. Ми почали з електродів Pt / Pt, і як виявилось, це забезпечило кращі показники питомої потужності.

Результат відображено на рис. 4.22, де густина струму побудована як функція молярної концентрації метанолу, виміряної в п'яти різних потенціалах ПК в діапазоні 10-350 мВ. Усі вимірювання були отримані в режимі постійної напруги.

Пунктирною лінією пурпурового кольору на рис. 4.22 позначено теоретичні максимуми густини струму, обчислені при повному збиранні 6 електронів з кожної поданої молекули метанолу [129].

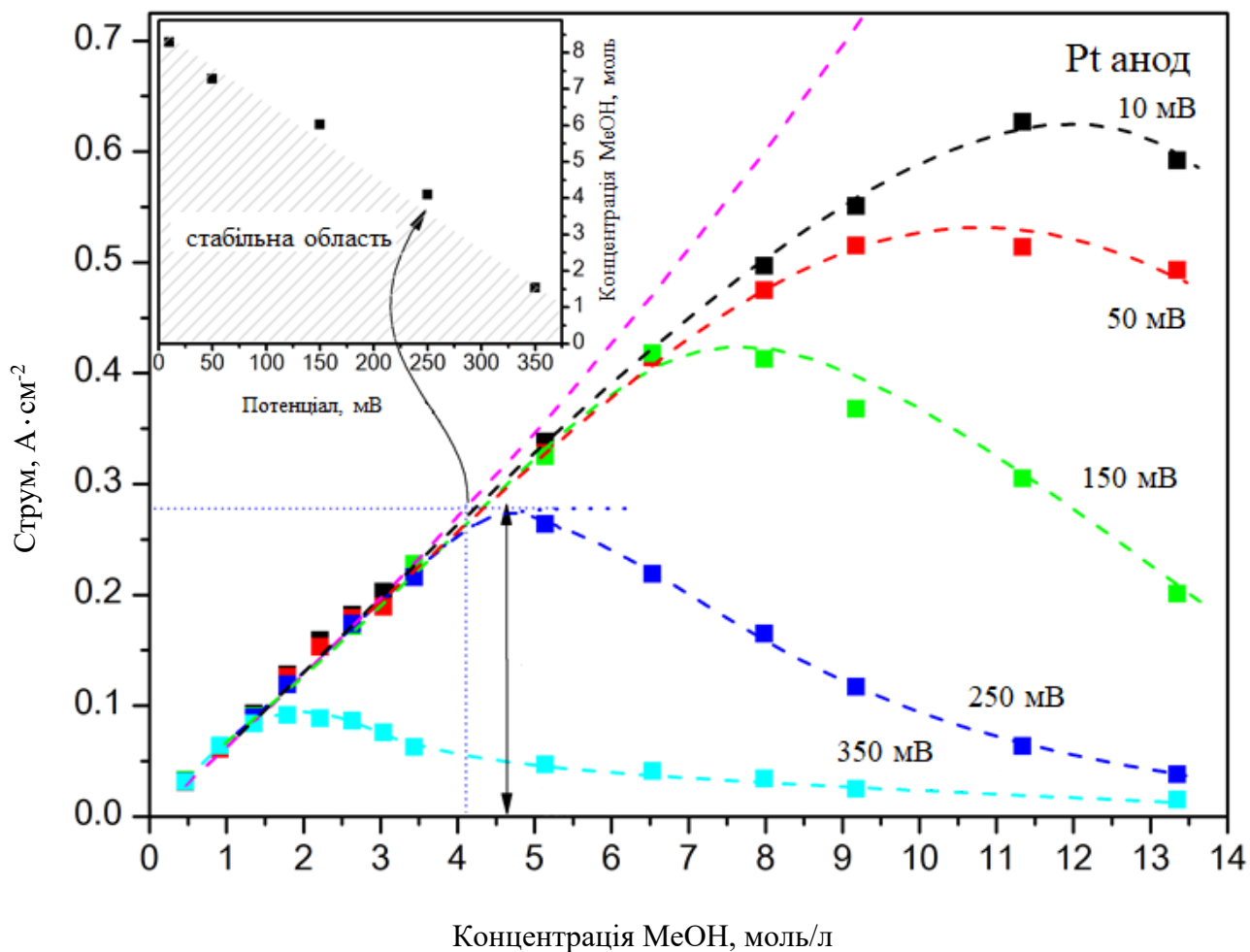


Рисунок 4.22 - Результат окислення метанолу МПК як функція концентрації палива з платиновими електродами ПК, для п'яти різних значень напруги ПК від 10 до 350 мВ. Пурпурова лінія показує теоретичний максимум густини струму. Вставка: відношення між потенціалом ПК та межею концентрації метанолу для стабільної роботи.

Для помірних значень напруги ( $\leq 250$  мВ) концентрація, вище якої ефективність комірки починає відхилятися від кривої максимальної конверсії,



становить близько 4 М. Коли потенціал комірки ще більше збільшується, реакційна здатність на паливному електроді з високими концентраціями палива істотно падає, що узгоджується відповідно до явища зниження швидкості утворення поверхневих оксидів або оксигенованих компонентів на Pt, оскільки анодний потенціал стає більш негативним [240, 241].

На вставці рис. 4.22 побудовані криві концентрації, при яких густина струму досягає максимуму для кожного застосованого потенціалу; походження точок на графіку зі вставки проілюстровано як приклад кривої 250 мВ, де ми призначили «насичення концентрації метанолу» ( $c_{sat}$ ), яка дає «струм насичення» ( $I_{sat}$ ) для кожної заданої напруги комірки  $V$ . Вище цих значень протікання реакції окислення метанолу виявляється схильним до нестабільності, що спостерігається як в поточному, так і в  $CO_2$ -сигналах, різко збільшується, а точки на вставці рис. 4.22 визначають границю між областями стабільної та нестабільної роботи МПК. Така поведінка нестабільності носить інший характер, ніж описані вище осциляції, оскільки вони мають випадковий характер і значно більшу амплітуду. Ми припускаємо, що вони спричинені, головним чином, тимчасовим локальним блокуванням поверхні за рахунок пересичення паливом (метанолом чи реакційними проміжними продуктами) або перехресним надлишком метанолу з анодного електроду. Останнє припущення засноване на спостереженнях, що чим вищий потенціал ПК, тим інтенсивнішим є проходження молекул метанолу через протон-обмінну полімерну мембрану (спричиняючи втрати енергії – густини струму) і тим, що величина проходження крізь електроліт додатково посилюється зі збільшенням концентрації метанолу [241, 242].

Отримані результати дозволили проводити подальші дослідження метанольної паливної комірки з паливом типу пара (газ) при збільшенні вмісту метанолу для досягнення більшої потужності (рис. 4.22). При високих концентраціях палива за допомогою мас-спектрометра були зареєстровані

продукти неповного розпаду метанолу, головним чином метилформат ( $\text{HCOOCH}_3$ ) та диметоксиметан (або метилал,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ ). Наглядна схема реакції представлена на рис 4.23. Такі фрагменти не реєструються при проходженні паливного електроду ПК високих концентрацій палива без відбору енергії. Приклад такої поведінки представлений на рис. 4.24 (нижній графік) для системи електродів ПК Pt / Pt (анод / катод) при напрузі 250 мВ (для PtRu анодного електроду при різних напругах роботи ПК поведінка була схожою).

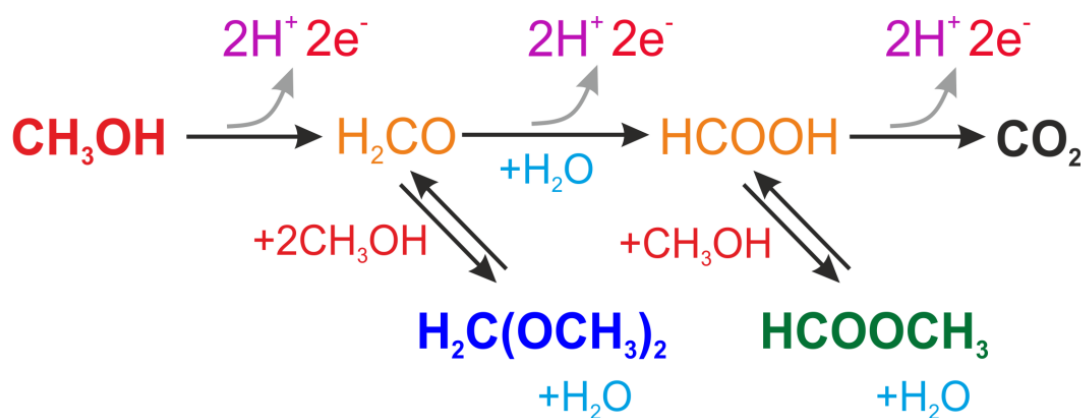
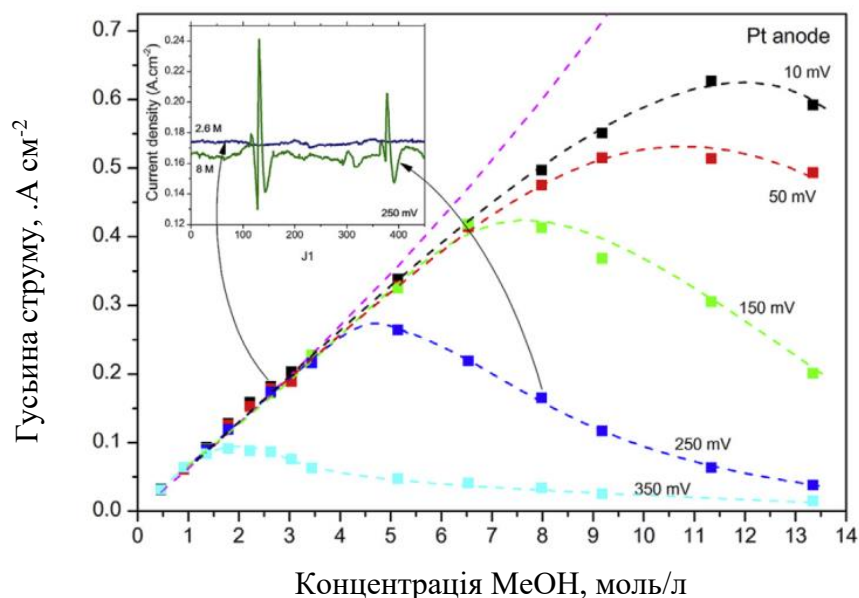


Рисунок 4.23 - Схема перетворення метанолу в  $\text{CO}_2$  при різних концентраціях метанолового палива.

Поява метилформатату (60 а.о.м) спостерігається поблизу границі між двома режимами (приблизно 4,5 М), в той же час сигнал насичує пік  $\text{CO}_2$  (44 а.о.м.), визначаючи кінцеву ємність (спроможну каталітичну активність матеріала для повного дегідрування метанолу) за даних умов. Це відбувається відповідно із втратою ефективності паливної комірки нижче загальної конверсії метанолу, як видно на рис. 4.24 (верхній графік). Диметоксиметан (75 а.о.м., дочірній пік) виявляється у значно більших концентраціях (вище 12 М за реакційних умов) відповідно до [119], коли цей компонент було зареєстровано як основний побічний продукт на паливному електроді метанольної паливної комірки. Ці

сполуки, імовірно, формуються шляхом утворення первинних проміжних сполук формальдегіду ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) та мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ), які, як правило, реагують з метанолом, утворюючи диметоксиметан та метилформат відповідно.

а)



б)

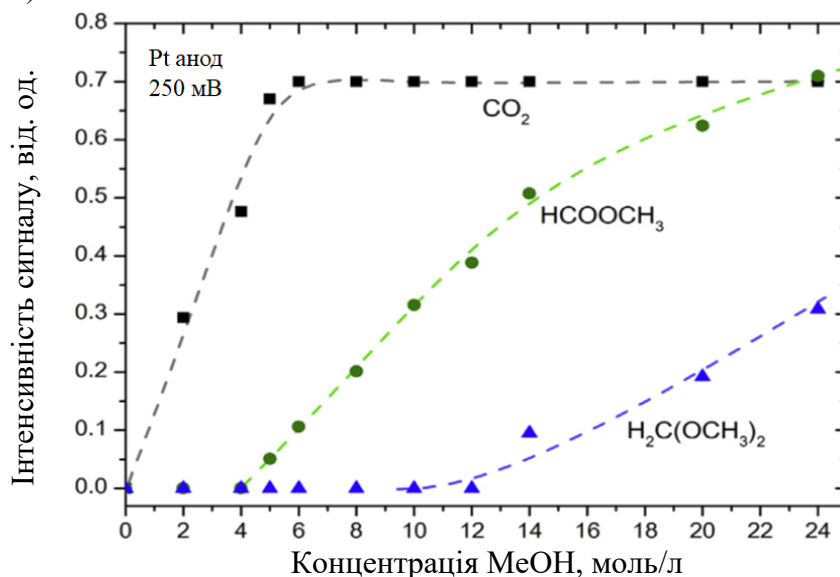


Рисунок 4.24 - Ефективність МПК та конверсія метанолу як функція концентрації з Pt анодом. Паливо подається у вигляді пари. Основні продукти реакції МПК з мас-спектрометра.

При дослідженнях метанольної паливної комірки методом мас-спектрометрії продуктів реакції ПК визначено обмеження концентрації метанолу при подачі палива, при якому конверсія метанолу у  $\text{CO}_2$  відбувається з дуже високою ефективністю (близько 100%) без конкуруючих побічних реакцій.

З іншого боку, пересичення метанолом призводить до значної втрати ефективності комірки та часової нестабільності реакції окислення. Ймовірно, це пов'язано з поєднанням перекидання кисню з катода та тимчасового локального отруєння поверхні анодного каталізатора, головним чином побічними продуктами одночасних реакцій, по яких метанол зазнає лише часткового дегідрування.

Загально визнано, що додавання Ru до платинового каталізатора сприяє його кращій стійкості та більшій стійкості проти отруєнь надлишком метанолу, однак це пов'язано із зниженням на 60% максимальних показників потужності паливної комірки (можливо, через меншу щільність поверхневих атомів Pt). Хоча рутеній відіграє важливу роль, особливо в умовах, багатих метанолом, його присутність не здається істотною, якщо метанольна паливна комірка працює з подачею пари в стабільному режимі повної конверсії палива. На противагу тому, що зазвичай спостерігається в стандартних метанольних паливних комірках з рідким паливом, система, що працює на парі, з чистим платиновим каталізатором на аноді, залишається стабільною без втрати ефективності.

На рис. 4.24а наведено залежність густини струму від молярної концентрації метанолу, виміряна при п'яти різних напругах в діапазоні від 10 до 350 мВ, пунктирна лінія ілюструє теоретичний максимум густини струму. На вставці цього рисунка тривалий тест густини струму для низької концентрації палива (3 моль) та високої концентрації палива (8 моль) під напругою. Мас-спектрометричні дослідження залежності інтенсивності сигналів вуглекислого газу ( $\text{CO}_2$ ), метилформату ( $\text{HCOOCH}_3$ ) та диметоксиметану ( $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ ), що утворюється

на платиновому аноді паливної комірки, при напрузі 250 мВ показано як функція молярної концентрації метанолу.

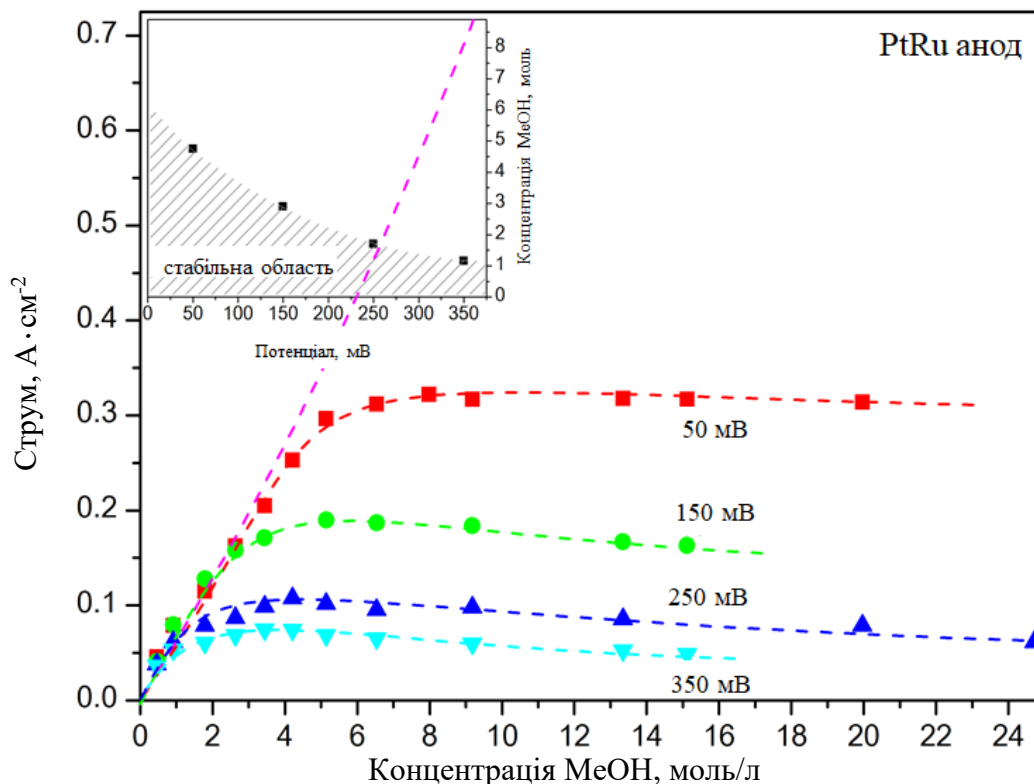


Рисунок 4.25 - Залежність густини струму від молярної концентрації палива МПК з електродами PtRh / Pt для напруги в межах 50-350 мВ. Пурпурова лінія показує теоретичний максимум густини струму. Для легшого кількісного порівняння вертикальні шкали встановлювали однаково (рис. 4.24.) Вставка: Відношення між потенціалом ПК та межею концентрації метанолу для стабільної роботи.

При складанні комірки з використанням композиту PtRu на стороні аноду поведінка ПК якісно схожа лише з дещо (приблизно 1/2) меншою ефективністю електрохімічного перетворення, коли ПК працює в оптимальному режимі (тобто досить низькі концентрації метанолу та отримана енергія). Тим не менш, ситуація змінюється, коли комірка працює в перенасиченому стані, як це наочно

продемонстровано на рис. 4.25. Для осередку PtRu / Pt ефективність вимірювали при чотирьох різних вихідних напругах між 50 -350 мВ.

Майже постійна величина густини струму, виміряна в режимі, насиченому паливом, говорить про те, що толерантність каталізатора PtRu до надлишку метанолу, очевидно, набагато вища, ніж у чистої Pt, і навіть у граничному випадку подачі палива у вигляді чистого метанолу (24,7 М) вона все ще здатна виробляти густину струму до  $61 \text{ mA cm}^{-2}$  при 250 мВ (внаслідок чого питома потужність становить  $15 \text{ mW cm}^{-2}$ ), тобто приблизно 60% максимуму при заданій напрузі. Роль Ru в системі каталітично активного матеріала Pt-Ru зазвичай приписується біфункціональному механізму, який спочатку запропонували Ватанабе та Мотоо [243], а потім переглянуті Ченом і Тонгом [244], де ключовою властивістю є нижчий потенціал (приблизно на 250- 300 мВ), необхідний для електроокислення поверхні рутенію порівняно з платиною. Цей факт, поряд зі здатністю рутенію легко дисоціювати воду [240, 244] (ідентифікований як стадія, що обмежує швидкість електроокислення метанолу на PtRu / C в [244]), значно полегшує окислення проміжних компонентів (головним чином CO) які схильні отруювати поверхню Pt [241, 245-246]. Крім того, в роботі [247] було показано, що CO слабкіше пов'язаний з Pt-Ru, ніж з чистою Pt. Ці переваги, однак, дають обмеження для максимумів густини струму, оскільки щільність поверхні платини в сплаві PtRu дійсно нижча, ніж у Pt [248].

Знову-таки, діаграма стабільності показана на вставці на рис. 4.25, де область напруги під лінією насичення можна називати стабільним режимом роботи паливної комірки PtRu / Pt з по суті 100% перевагою шляху реакції (4.5). На рис. 4.26 а, щільність потужності, що створюється Pt / Pt коміркою, побудована як функція потенціалу комірки та концентрації пари метанолу. Штрихова лінія слідує за гребенем оптимальної ефективності, тобто визначає максимальне значення густини вихідної потужності для заданої концентрації або потенціалу.

Коли будується залежність від напруги комірки (рис. 4.26, б, червоні точки), то виявляється, що існує абсолютний максимум щільності потужності, яку може надати паливна комірка.

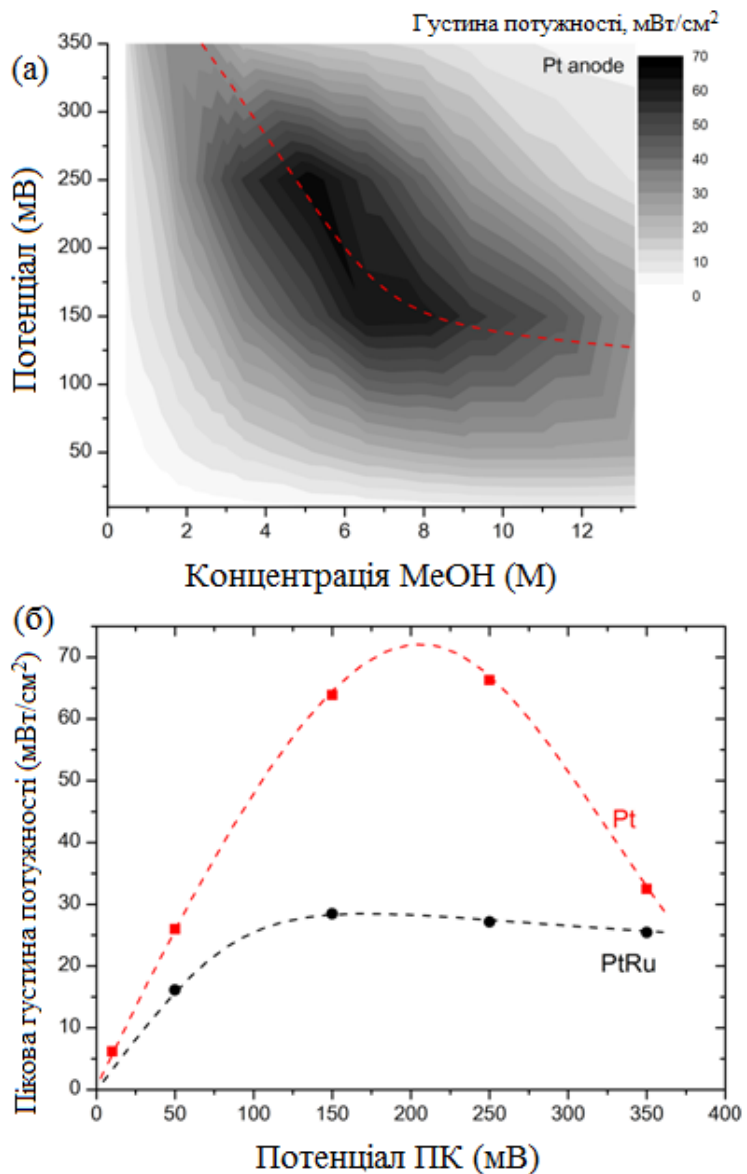


Рисунок 4.26 - а) Залежність густини потужності МПК з електродами Pt / Pt як функція вихідної напруги та концентрації метанолу; б) Залежність максимальної пікової густини потужності, що досягається за допомогою Pt / Pt (червоний) та PtRu / Pt (чорний) паливних комірок від вихідної напруги комірки.

У цьому випадку він становить  $71 \text{ мВт см}^{-2}$  при потенціалі  $200 \text{ мВ}$  та молярній концентрації метанолу  $5,7 \text{ М}$ , що визначає оптимальний режим роботи МК Pt / Pt в умовах високих значень потужності. У цьому ж графіку (рис. 4.26 б, чорні точки) його порівнюють з кривою пікової потужності паливної комірки з електродами PtRu / Pt.

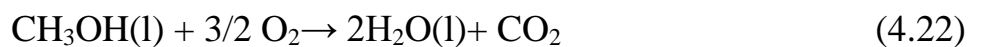
На відміну від Pt-анода, максимальна вихідна потужність комірки з анодом PtRu майже не залежить від напруги ПК вище значення  $100 \text{ мВ}$ .

Дуже дрібний максимум біля  $150 \text{ мВ}$  відповідає максимальній густині потужності  $28,5 \text{ мВт см}^{-2}$  при концентрації метанолу близько  $4,5 \text{ М}$ .

Нарешті, розглянемо енергетичний баланс вищевказаної системи. Загальну ефективність утворення електроенергії МПК можна обчислити так:

$$\eta_{FC} = \Delta G^0 / \Delta H^0 \times U_{FC} / U_{rev} \times i_{FC} / i_{max} \quad (4.21)$$

де  $\Delta G^0$  і  $\Delta H^0$  - стандартні вільні енергії Гіббса та ентальпії відповідно, а для повної реакції окислення метанолу маємо:



Реакція (4.22) є високоекзотермічною, де маємо  $\Delta H^0 = -727 \text{ кДж/ моль}$  і  $\Delta G^0 = -702,727 \text{ кДж/ моль}$ . У рівнянні (4.21)  $U_{FC}$  визначає експериментальне значення напруги комірки,  $U_{rev}$  термодинамічний обернений потенціал МПК ( $1,20 \text{ В}$  при  $343 \text{ К}$  [249]), а  $i_{FC}$  - густину струму, що генерується паливною коміркою при заданій величині напруги. Максимальна густина струму,  $i_{max}$ , визначається від молярного потоку метанолу до аноду згідно із законом Фарадея [119]; на цьому етапі слід зазначити, що при менших концентраціях та потужності, де кросовер метанолу незначний, значення ефективності струму також може бути виражене



ефективністю перетворення метанолу, визначеною за даними мас-спектрометрії, завдяки хорошій кореляції, як обговорювалося вище.

Значення, що виділено жирним шрифтом в табл. 4.1, знаходяться біля максимальної величини, що до цього часу повідомлялося для низькотемпературних метанольних ПК на основі Pt та PtRu (включаючи пасивні пристрої та комірки на рідкому паливі) з максимальною густиною потужності, яка зазвичай охоплює діапазон 30-70 мВ см<sup>-2</sup>, а максимальна загальна ефективність складає  $\eta_{FC} = 10-35\%$  [237, 250]. За сучасних технологій більш високі потужності можна досягти лише при високотемпературних МПК [237].

Таблиця 4.1

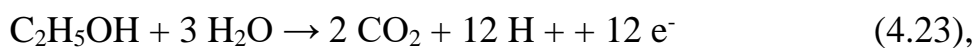
Основні параметри Pt / Pt МПК, що працюють в умовах, встановлених для максимуму.

Режим	Напруга ПК ( $U_{FC}$ ) [мВ]	Густина струму ( $i_{FC}$ ) [мА·см <sup>-2</sup> ]	Питома потужність ( $P_{FC}$ ) [мВт·см <sup>-2</sup> ]	Концентрація метанола [М]	ККД ( $\eta_{FC}$ ) [%]
Макс. енергетична ефективність (ККД)	350	64	22	0.9	<b>30</b>
Макс. питома потужність	200	355	<b>71</b>	5.7	13

Надлишок енергії, що виділяється у вигляді тепла, може бути частково відновлений. Навіть коли МПК працює в межах своєї максимальної енергоефективності в 30%, понад 500 кДж моль<sup>-1</sup> залишається доступною. Для нагрівання 1 моль рідкого метанолу від кімнатної температури (20 °С) до 70 °С і перетворення його в газову фазу потрібно всього 39,2 кДж (температура кипіння

на 1 бар - 64,6° С, ентальпія випаровування 35,3 кДж моль<sup>-1</sup>, теплоємність при 1 бар 81,08 Джмол<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> (рідина) та 44,06 Дж мол<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>(пара)). Аналогічно для води нам потрібно 45,8 кДж (ентальпія випаровування при 70° С 42,04 кДж моль<sup>-1</sup>, теплоємність рідини на 1 бар 75,3 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>), що дає загальну суму 85 кДж моль<sup>-1</sup>. Отже, вимога до випаровування метанолу та води не вплине на загальну ефективність системи, оскільки відпрацьоване тепло, яке утворюється паливним елементом під час його роботи, є більш ніж достатнім для цього завдання.

Якісно схожа поведінка спостерігається з розчином етанолу у вигляді палива. У цьому випадку, однак, зміна молярної концентрації від 0,25 до 10 М призвела до того, що густина струму не перевищувала 100 мА см<sup>-2</sup> при 150 мВ, отже, насичення відбувається при значно менших струмах порівняно з ПК, що підживлюється метанолом за однакового значення напруги. Це можна пояснити тим, що для повної конверсії кожної молекули етанолу потрібно 3 молекули води відповідно до анодної напівреакції



вивільняючи лише вдвічі більше електронів, так що потрібно на 50% більше води на одиницю струму. Це знову ж таки узгоджується з ідеєю дисоціації води як етапу, що обмежує швидкість каталітичного електроокислення спирту на аноді. Однак тут мають бути додаткові обмежувальні фактори (наприклад, отруєння каталітично-активних центрів проміжними продуктами окислення етанолом [251] або вища енергетична затрата розриву зв'язку С-С), але для їх точного з'ясування потрібно ширше експериментальне дослідження.

## Висновки до розділу 4

З мас-спектрометричних досліджень ПК на вуглеводневому паливі порівнювали метанольні паливні комірки, що живляться парою, в умовах статичних режимів роботи. Використовуючи МК на основі комерційних порошкових електродів з Pt або Pt-Ru паливним електродом та Pt кисневим електродом на вуглецевому носії, отримали нові дані з активності реакції окислення на Pt та Pt-Ru каталітичних системах за різних концентрацій паливної суміші. Виявляється, що для даного типу електрода МПК існує межа концентрації метанолу в паливі, при якому перетворення метанолу у  $\text{CO}_2$  відбувається з дуже високою ефективністю (близько 100%) без конкуруючих побічних реакцій. З іншого боку, перенасичення метанолом призводить до значної втрати ефективності комірки та нестабільності протікання реакції окислення в часі. Ймовірно, це пов'язано з поєднанням перекидання кисню з катода та тимчасового локального отруєння поверхні анодного каталізатора, головним чином утворених побічними продуктами одночасних реакційних шляхів, по яких метанол зазнає лише часткового дегідрування. Додавання Ru до платинового каталізатора сприяє його кращій стабільності та більшій стійкості до отруєнь надлишком метанолу, однак це пов'язано зі зниженням на 50% максимальних показників потужності ПК (можливо, завдяки меншій щільності поверхневих атомів Pt). Хоча рутеній відіграє важливу роль, особливо в умовах, насичення метанолом, його присутність не здається корисною, доки МПК працює з подачею палива у вигляді пари в стабільному режимі повної конверсії палива. На противагу тому, що зазвичай спостерігається при подачі палива у вигляді розчину метанолу, система, при використанні пари, з чистим платиновим анодом не піддається постійній втраті ефективності та працездатності в цілому.

З практичної точки зору, метанол, що подається парою у ПК, виявляється більш ефективним пристроєм (енергоефективність до 30%), ніж його аналог з

подачею у вигляді розчину, в основному за рахунок значно зменшеного перехресного та більш високого рівня експлуатаційного контролю (точне дозування з швидким часом реакції). Крім того, для досягнення високих показників конверсії палива не потрібна рециркуляція палива або додаткове очищення. Вимога про випаровування метанолу та води не зменшує загальну ефективність ПК, оскільки відпрацьоване тепло, яке утворюється паливним елементом під час роботи, є більш ніж достатнім.

## **РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОДИ ЕЛЕКТРОЛІЗНОЇ ПК З ПОЛІМЕРНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПИЛЕННЯ. УРПК ІЗ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ**

### **5.1. Структура електрода електролізної ПК. Типи реверсної паливної комірки з полімерним електролітом та їх обмеження.**

Вступна частина роботи була акцентована на впровадженні водневих технологій та використанні водневого палива. І як було зазначено, видобуток чистого водневого палива наразі можливий при використанні технологій електролізних ПК. В останні роки електролізна ПК з полімерним електролітом привертає все більше уваги як сучасна альтернатива акумулювання енергії в контексті накопичення водневого палива з відновлюваних джерел енергії. Однак високий вміст благородних каталітично-активних матеріалів, таких як платина та іридій, які в даний час вважаються найсучаснішими електрокаталізаторами для електролізної ПК з полімерним електролітом, перешкоджають широкому впровадженню та комерціалізації такої технології.

А постійно зростаюча тенденція споживання відновлюваної енергії (зелена енергія) ставить завдання та вимоги до головного недоліку, а саме преривчастого циклу видобутку / споживання енергії [252, 253]. Тому як вже було наголошено, електрохімічне перетворення електричної енергії на високоефективне водневе паливо за допомогою електролізних ПК закриває повний цикл видобутку та споживання відновлювальної чистої енергії [254, 255]. Енергія, що акумульована у виробленому водневому паливі може бути спожита за потреби чи як компенсація дефіциту електроенергії шляхом прямого електрохімічного перетворення в ПК пристроях [256]. Головною та безперечною перевагою видобутку такого палива є чистота утвореного водню, адже результатом електролізу води, є виключно чистий водень, придатний для всіх типів ПК, та інших можливих застосувань [257,

258]. Енергетичні прогнози споживання енергії та екологічні цілі і завдання, у випадку якщо суспільство просунеться до водневої енергетики, вимагають великих обсягів виробництва водневого палива високої чистоти [259]. А в такому випадку, пристрої на електролізних ПК виявляються оптимальним рішенням з точки зору технологій, ефективності електрохімічного перетворення та відсутності на заданих територіях природнього водню чи наявності його видобутку, або чистоти водневого палива.

Основним фактором, що перешкоджає більш широкій комерціалізації саме електролізних ПК з полімерним електролітом, як і у випадку ПК, є високий вміст матеріалів платинової групи [260-262]. Електроліз – це фізико-хімічний процес, що відбувається на електродах електролізних ПК, і для широкого застосування докладаються великі зусилля для мінімізації кількісного вмісту металу в електродах, без супутнього значного зниження ефективності електрохімічного перетворення води на паливо та окиснювач. Завдання, здавалося б, суперечливе. Для реакції утворення водню (РУВ:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ), що протікає на кисневому електроді (катод) електролізної ПК з полімерним електролітом, платина є найбільш оптимальним вибором (глава 2) [263]. З аналізу різних методів осадження та виготовлення катодних електродів кількісний вміст благородного металу коливається від 2 мг см<sup>-2</sup> до мінімальних комерційно доступних порошкових електродів (платина на вуглецевому носії, 0,3 мг см<sup>-2</sup>). По аналогії досліджень реакції відновлення кисню, таке зниження кількісного вмісту платини без одночасного погіршення реакційної здатності (ефективності перетворення) можливе в основному за рахунок використання різних матеріалів на основі вуглецю, які служать електропровідним шаром для дисперсного нанесення чи синтезу каталітичного матеріалу з високою питомою поверхнею [264] а способи утворення формуються наявними технологіями, адаптованими для виробництва ПК з полімерним електролітом [265].

Зовсім по іншому виглядає завдання зменшення кількісного вмісту благородного металу (іридію) на анодному електроді електролізної ПК, де відбувається реакція виділення кисню (РУК:  $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ ) і яка має більш складний механізм, ніж реакція на катодному електроді. Кінетика реакції РУК є повільнішою порівняно з РУВ [266] і тому ставить більше вимог до активності каталітичного матеріала. По аналогії з процесами на електродах ПК маємо різні швидкості та поведінку на електродах електролізної ПК з полімерним електролітом. Стандартний кількісний вміст благородного металу на анодному електроді становить до декількох мг см<sup>-2</sup> [254]. Крім того, високий анодний потенціал (від 1,5 В до 2 В) викликає швидку реакцію окислення вуглецю ( $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ ) [267], унеможливаючи використання вуглецевих наноструктур як проміжного шара носія для каталітично-активного матеріала. Модель типового КШ на електропровідному шару-носії анодного електрода електролізної ПК зображено на рисунку 5.1.

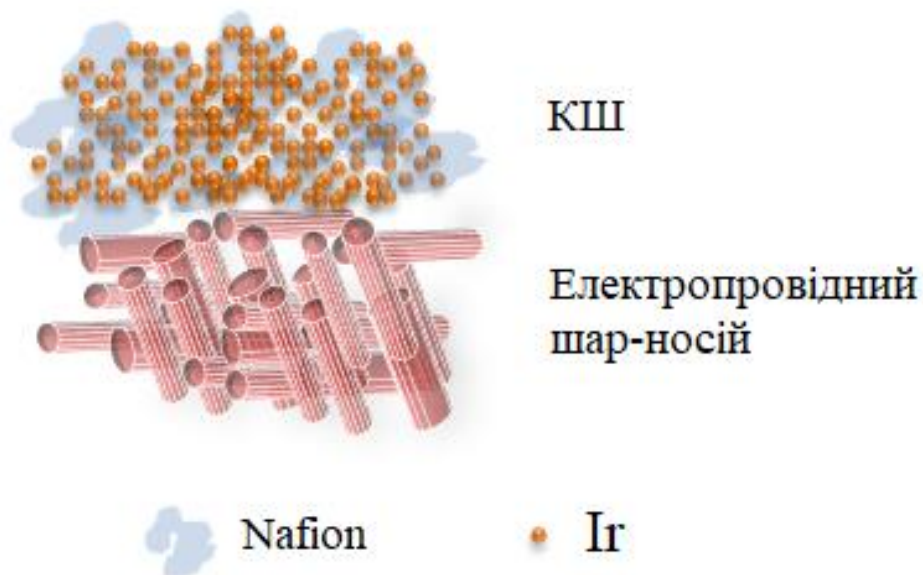


Рисунок 5.1 - Модель структури електрода електролізної ПК з полімерним електролітом.

Структура анодного електрода електролізної ПК являє собою КШ, сформований наночастинками каталітично-активного матеріала просоченого компонентом електроліту (протон-обмінної мембрани), який носиться безпосередньо на мембрану чи підтримуючий газодифузійний шар-носій. Гідрофобний проміжний шар на анодному електроді відсутній. Структура катодного електрода електролізної ПК відповідає структурі типового електрода ПК (рисунок 3.3)

З аналізу наявних досліджень раніше повідомлялось, що можна визначити певний поріг кількісного вмісту каталітично-активного матеріала (наприклад  $0,5 \text{ мг см}^{-2}$  у випадку  $\text{IrO}_2$ ), нижче якого просочування частинок полімерним компонентом є недостатнім, а ефективність процесу електролізу суттєво погіршується [268]. В такому випадку, для подальшого зменшення кількості іридію, використовують проміжний шар-носій як підтримуючий шар каталітично-активного іридію [269]. Залишається питання, який матеріал може замінити вуглець у даній задачі. Очевидним має бути електрохімічна інертність такого носія, щоб протистояти високому анодному потенціалу, та достатня електропровідність для збору електронів під час протікання реакції на анодному електроді. Взагалі, оксиди металів мають хорошу корозійну стійкість, хоча їх електропровідність недостатня. Тим не менш, такі матеріали, як  $\text{TiO}_2$  [270],  $\text{ITO}$  [271],  $\text{SnO}_2$  [272] або оксид танталу [273], були успішно використані в якості компонентів КШ анодних електродів електролізних ПК. Системи з каталітично-активним компонентом, диспергованим на оксиді металу, давали більш високі показники густини струму електролізної ПК порівняно з КШ з чистого каталітично-активного матеріала, тобто без підтримуючого шару, вміст благородного металу в обох випадках був однаковим. Висновок полягає в тому, що певна ступінь провідності добре диспергованого каталітичного матеріала достатня для забезпечення низької омичної стійкості шару каталізатор / оксид



металу [270]. Нажаль, це твердження перестає бути вірним, після того, як кількісний вміст каталітичного матеріала значно зменшується, а провідний шлях перколяції розпадається. Використання допоміжних матеріалів, таких як TiC, який є не лише стійким до корозії, але й електропровідним, допомагає подолати цю межу [274-276].

Підтримувані каталізатори для РУК одержуються різними хімічними вологими методами, термічним розкладанням або просто змішуванням наявних у продажу чистого порошоків каталітичного матеріала та частинок, що слугують підтримуючим шаром [277]. Електрокаталітичні чорнила, що складаються з бажаних частинок каталізатора та носія, змішаних з йономером протон-обмінної мембрани і летючим розчином, згодом наноситься валиком, розбрикуванням, покривається лопаткою або гарячим пресуванням на протон-обмінну мембрану, формуючи КШ на мембрані електролізної ПК.

## **5.2 Шар TiC як стабілізуючий фактор роботи полімерного електролізера протон-провідного типу, реверсна паливна комірка протон-провідного типу з полімерним електролітом**

У цій частині роботи буде представлено альтернативну процедуру підготовки КШ для РУК з досить низьким вмістом каталітичного Ir ( $0,24 \text{ мг см}^{-2}$  і менше), осадженого на електропровідний шар-носій, що складається з наночастинок TiC, змішаних з йономером. Використовуючи вже успішний метод магнетронного напилення для осадження КШ з чистої платини, частинки Ir осаджували на шар TiC, нанесеного на мембрану Nafion® N115 методом гарячого пресування. В результаті, на відміну від більш звичайних способів приготування, одержали однорідні дисперговані наночастинки каталітично-активного матеріалу всередині шару носія, і відповідно отримали тонку каталітичну плівку Ir поверх пористого підтримуючого проміжного шару, з утворенням локалізованої

трифазної межі (тобто каталітичний матеріал + йономер + реагент). Виходячи з описаних дослідженнях анодних та катодних процесів на електродах ПК з полімерним електролітом із зниженим вмістом благородних металів, зазначимо кілька незаперечних переваг використання методу магнетронного напилення, а саме економічну ефективність, відмінну однорідність осадженого матеріалу, здатність відтворювати низькі кількості каталітичних матеріалів та можливість у перспективі приготування не тільки чистих металів, а й сплавів та сполук, використовуючи одночасне використання активного та реактивного напилення. Раніше цей метод осадження був успішно використаний для ПК з полімерним електролітом [278-281], та при формуванні гідрофобних та гідрофільних шарів на основі вуглецевих наночастинок, але без вищезгаданого шару TiC (глава 3). Для досліджень анодних процесів електролізної ПК із зниженим вмістом іридію, необхідно сформувавши та дослідити новоутворений КШ, та визначити вплив такої структури на реакційну здатність процесів РУК, РУВ, та оцінити хімічну стійкість шару-носія.

#### *Приготування дисперсії КШ*

Суміш наночастинок TiC (99+%, 40-60 нм, кубічна структура, US Research Nanomaterials), розчин Nafion® (5 мас.%, Dupont), ізопропанол та дейонізована вода (1 мл г<sup>-1</sup> та 0,1 млг<sup>-1</sup> відносно до наночастинок TiC) перемішували протягом 1 години під дією ультразвуку для створення чорнил проміжного шару для анодного електроду ПК. Після гомогенізації чорнила рівномірно наносять на перехідну плівку з ПТФЕ і залишають до повного висихання, щоб позбутися летючого розчину на 4 години. Згодом отриманий шар з TiC та йономеру був перенесений методом гарячого пресування (120° С, 150 кгсм<sup>-2</sup>, 150 с) з перехідної ПТФЕ плівки на мембрану Nafion® 115, утворюючи проміжний шар.

Отриману мембрану вносили в камеру магнетрона для напилення каталітично-активного шару поверх проміжного шару носія, формуючи КШ

анодного електроду електролізної ПК безпосередньо на протон-обмінній мембрані. Осадження каталітичного матеріалу проводили в атмосфері інертного газу Ar з тиском 0,5 Па (базовий тиск перед розпиленням:  $5 \times 10^{-4}$  Па) з 2 дюймової круглої металевої Ir-мішені (Kurt J. Lesker), використовуючи магнетрон (TORUS®, Kurt J. Lesker). в режимі постійного струму. Швидкість напилення становила  $2 \text{ нм хв}^{-1}$  відповідної товщини плівки. Катодна сторона мембрани залишалась без покриття. Для забезпечення реакції РУВ використовували комерційний порошковий електрод з Pt-Ru (Pt  $0,4 \text{ мг см}^{-2}$ , Ru  $0,2 \text{ мг см}^{-2}$ , Alfa Aesar), нанесений на гідрофобний шар графітового паперу (Toray). Відмітимо, що утворенню такої системи каталітичного шару на носії (рис. 3.7), по аналогії застосування методу гарячого пресування для КШ на основі платини, передувало дослідження примембранного каталітичного шару з іридію, коли каталітично-активний іридій знаходився між проміжним гідрофільним шаром (TiC + йономер) та мембраною.

У випадку примембранного розташування каталітично-активної шару, анодні процеси на електролізній ПК не відбувались. Паливом в даній системі є вода в рідкому стані, звичайно з парою (температура експериментальних досліджень електролізної ПК становила  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), поруватість структури проміжного шару достатня для постачання палива, але в даному випадку складний багатокроковий механізм РУК блокує вивільнення кисню з примебранних шарів (глава 1).

Наступні параметри КШ систематично змінювались для визначення їх впливу на ефективність протікання реакції окислення електролізної ПК: загальний вміст матеріалу, що утворює проміжний шар-носій (тобто TiC + йономер:  $0,4 \text{ мг см}^{-2}$ ,  $0,2 \text{ мг см}^{-2}$  та  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$ ), вміст йономерного компонента в чорнилах (5 мас.%, 15 мас.% та 30 мас.% по відношенню до TiC) та товщина відповідного осаджуваного шару каталітичної плівки Ir поверх шару-носія (35 нм, 70 нм, 105 нм).

Морфологічний аналіз проводили за допомогою СЕМ.

Поверхню отриманих шарів до і після напилення каталітичним матеріалом досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (Tescan Mira 3), здатного одночасно реєструвати вторинні та зворотно розсіяні електрони, що дозволяє отримати не тільки морфологічну інформацію, а й контрастність матеріалів. Прискорююча напруга становила 20 кВ, робоча відстань - менше 3 мм, для отримання максимально можливої роздільної здатності.

Для кількісного аналізу вмісту благородного іридію проводили аналіз за допомогою АСМ. Кремнієвий субстрат з краплею лаку розташовували безпосередньо біля зразка (експериментальна мембрана) під час процесу магнетронного напилення. Після осадження лакофарбове покриття видаляли, оголюючи непокриту ділянку. Висоту ребра, що утворюється, між покритою та непокритою частиною пластини (тобто товщиною плівки) вимірювали АСМ (Veeco di MultiMode-V), що працює в напівконтактному режимі, використовуючи зонди Bruker FESP. Потім кількісний вміст каталітичного матеріала розраховували з урахуванням вимірної товщини плівки, площі осадження та щільності Ir.

Процес електрохімічного перетворення води на водневе паливо та окиснювач на експериментальних електродах з тонкоплівковими КШ оцінювали в однокомірчаний системі (TP-5, Greenlight Innovation) з активною площею 4,62 см<sup>2</sup>. Катодний електрод з газовими каналами виготовляли з графіту високої щільності, анодний електрод - з TiN, покритого Ti. Як згадувалося вище, протон-обмінна мембрана Nafion® 115 була покрита каталітичним матеріалом (Ir) тільки з анодної сторони, комерційний порошковий електрод Pt-Ru (Pt 0,4 мг см<sup>-2</sup>, Ru 0,2 мг см<sup>-2</sup>, Alfa Aesar) було обрано для катодного процесу електролізної ПК, де відбувається РУВ. Для формування повноцінного анодного електрода, його додатково оснащували сіткою з Ti, яку використовували як колектор електронів

(Fuel Cells Store). Під час роботи тиск та температуру в електролізній ПК тримали на рівні 8 бар та 80 °C відповідно. Постійний потік дейонізованої води зі швидкістю 1 мл хв<sup>-1</sup> (18,2 МОм см при 25 ° C) забезпечувало паливо анодного електрода електролізної ПК.

Електрохімічні характеристики ефективності процесу електролізу отримували використовуючи потенціостат Bio-Logic SP-150. Перед фактичним вимірюванням реакційної здатності, комірку витримували при постійній напрузі 1,7 В протягом 10 годин для активації каталітичного матеріала. Після процесу активізації вимірювали поляризаційні криві (до 2 В) в режимі керування струмом, застосовуючи кроки 100 мА з періодом витримки 15 с. Зауважимо, що, на відміну від ПК з полімерним електролітом, у випадку, якщо реакційна здатність електролізера більша, система характеризується меншою кривою поляризації, тобто більше водневого палива утворюється за рахунок меншої питомої потужності. Електрохімічну імпедансну спектроскопію (EIS) вимірювали в режимі потенціостату при напрузі 1,5 В в діапазоні частот від 200 кГц до 500 МГц (із періодом стабілізації 15 с.). Діаграми Найквіста кінетичних петель інтерпретували з урахуванням простої моделі Рандельса [282].

Аналіз електрохімічної стійкості підтримуючого шару анодного КШ проводили за процедурою прискореного старіння, тобто шар-носій (0,1 мг см<sup>-2</sup>, 15 мас.% Nafion® відповідно до TiC), нанесений на Ti фольгу проходив процедуру, що складається з 500 повторюваних електрохімічних циклів в електролітичному середовищі 0,1 М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Циклювання у водному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в деякій мірі імітує умови роботи анодного електрода електролізної ПК [283]. Було використано три електродні конфігурації з реверсним Pt електродом та еталонним герметичним електродом Ag / AgCl (3,4 М KCl). Експеримент проводили за допомогою потенціостату Bio-Logic SP-150 в діапазоні напруги від -0,35 В до 1,4 В від еталонного електрода при швидкості сканування 50 мВ / с.

Після циклювання зразок в атмосфері інертного газу  $N_2$  переносили до апарату синхротронної радіаційної фотоелектронної спектроскопії (СРФЕС) (MSB, Elettra Trieste) для хімічного аналізу. Приповерхневу область зразків досліджували за допомогою синхротронного випромінювання з енергією фотона 630,0 еВ. Для отримання інформації з глибших шарів системи було використано звичайне джерело  $K\ Al\alpha$  х-променів (1486,6 еВ). Інформаційна глибина застосованих методів (СРФЕС та х-ФЕС) становила відповідно 1 та 2 нм [284]. Енергії зв'язку набутих фотоелектронних спектрів були скориговані на зсув заряду, встановлюючи графітний пік вуглецю в спектрах  $C\ 1s$  до 284,5 еВ. Спектри  $Ti\ 2p$  характеризуються чотирма парами піків Войт [285, 286], з відніманням фону тип-Ширлі.

Для визначення впливу складу та структури підтримуючого шара-носія на реакційну здатність анодних процесів електролізної ПК були підготовлені три МК з різним кількісним вмістом матеріалів (йономер +  $TiC$ ), що формують шар-носії для подальшого осадження каталітично-активного матеріала (КШ). А саме  $0,4\ mg\ cm^{-2}$ ,  $0,2\ mg\ cm^{-2}$  та  $0,1\ mg\ cm^{-2}$ . Для цього експерименту масовий вміст йономеру в підтримуючому шарі становив 15 мас. % для всіх трьох зразків. Товщина КШ з тонкої плівки  $Ir$ , осадженого на поверхню підтримуючого шару, була обраною 70 нм (тобто  $\sim 160\ \mu g\ cm^{-2}$ ). На рис. 4.2 а представлені зображення СЕМ зразка  $0,1\ mg\ cm^{-2}$  (йономер +  $TiC$ ) перед осадженням  $Ir$ . З морфологічної точки зору структура поверхні підтримуючого шару залишається незмінною для всіх трьох зразків (різна вага шару). Цього можна очікувати, оскільки зміна кількісного вмісту основних компонентів впливає лише на об'ємну товщину шару, а не на його поруватість. EDS -картографування, проведене після осадження  $Ir$ , виявило однорідну дисперсію наночастинок йономеру та  $TiC$  в рамках підтримуючого шару до та після осадження на нього каталітичного матеріала  $Ir$  (рис. 5.2, b-f).

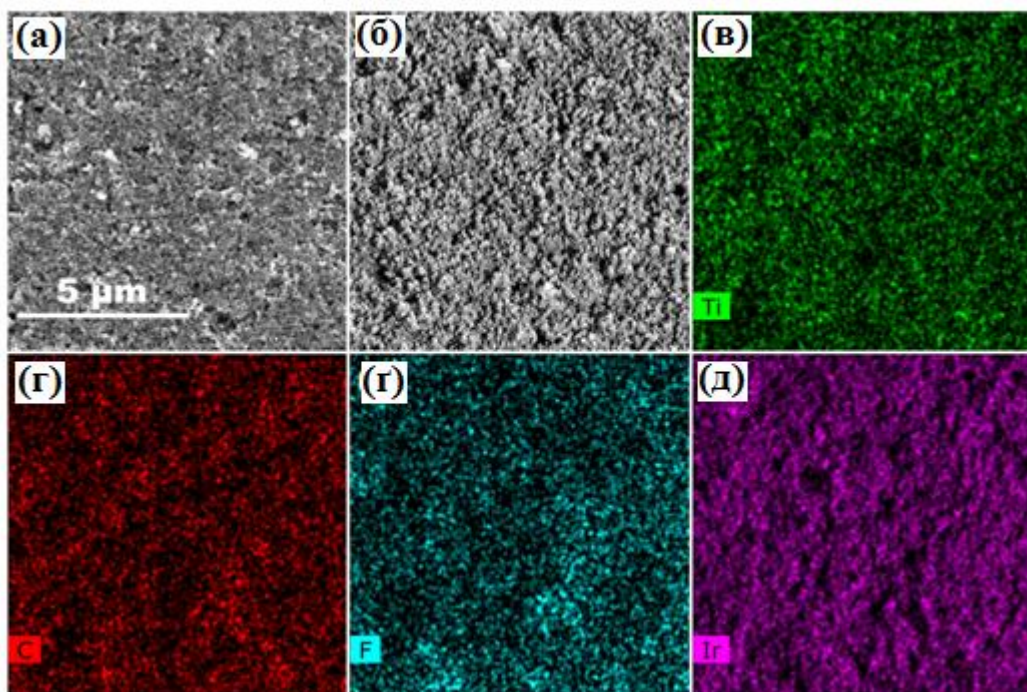


Рисунок 5.2 - СЕМ зображення (вторинні електрони) (а). шар-носій  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$  ( $\text{TiC}^+$  йономер, (б)  $70 \text{ нм Ir}$  осадженого поверх  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$  підтримуючого шару, EDS карта елементного відображення, отриманої з цієї області (в-е). Всі зображення представлені з однаковим збільшенням. Зображення представлені з однаковим збільшенням.

Поляризаційні криві, виміряні для МК утвореними різними за об'ємом шарами  $\text{TiC}$  на анодних електродах в комірці електролізера, свідчать про те, що зменшення масового вмісту підтримуючого матеріалу збільшує швидкість процесів РУК, та процесу електролізу в цілому (рис. 5.3 а). Як видно з діаграм Найквіста (рис. 4.3, б), механізм електрохімічного перетворення, який відображено накресленими напівколами, істотно не змінюється, проте опір комірки (перетин високої частоти на реальній осі) має тенденцію до збільшення із збільшенням товщина шару-носія. Це означає, що каталітично-активний матеріал  $\text{Ir}$  товщиною  $70 \text{ нм}$  використовується приблизно однаково на всіх трьох зразках, оскільки поруватість та площа поверхні шару-носія залишаються незмінними, але

загальна ефективність анодних процесів, здається, перешкоджає втратам напруги, пропорційним товщині підтримуючого шару.

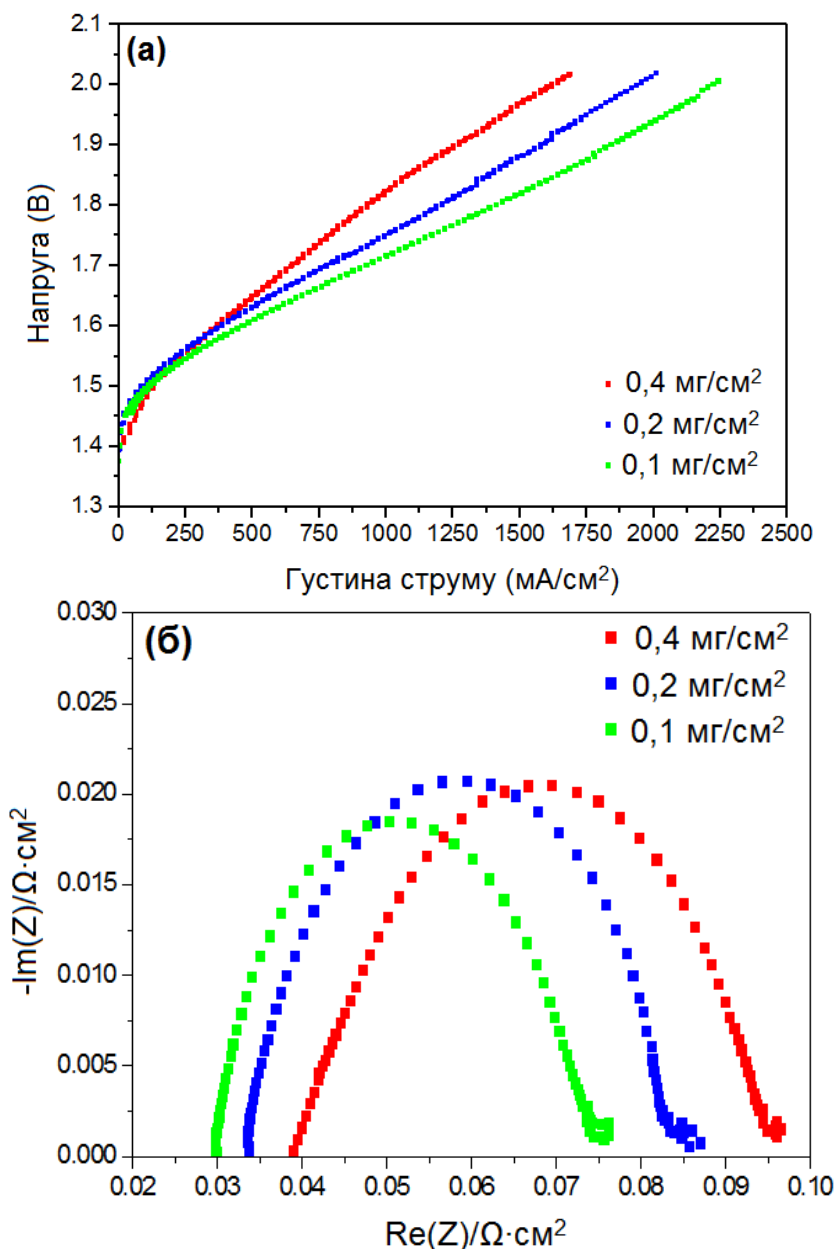


Рисунок 5.3 - Вплив товщини шару-носія з TiC на ефективність протікання окисно-відновних реакцій електролізної ПК (верхній графік) та відповідні криві ЕІС при значенні напруги 1.5 V (нижній графік).

Виходячи з того факту, що трифазна межа, необхідна для електрохімічного розкладання води, локалізована виключно в області поверхні підтримуючого



шару, робимо висновок, що основна маса цього шару являє собою лиш надмірний йоний опір для проникнення протонів до катодного електроду електролізної ПК.

Отримані дані свідчать про те, що для кращої ефективності електролізного процесу товщину шару-носія слід мінімізувати. Тому шар-носій з мінімальною масою твердих компонентів  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$  визначаємо як оптимальний для подальших досліджень з оптимізації складу та структури аноду електролізної ПК з полімерним електролітом. Для істотного зменшення шару носія необхідно застосувати іншу методику нанесення, яка гарантує повторюваність та гомогенність структури шару-носія, наприклад ультрадисперговане розпилення (SONOTEK, USA).

Вплив концентрації йономерного компонента в шарі-носії визначали з кривих ефективності електролізної ПК для оптимізації структури підтримуючого шару. Наступним кроком оптимізації структури анодного електрода КШ було визначення оптимальної кількості Nafion® в межах підтримуючого підшару. В цій частині експериментальних досліджень було підготовано три мембранні комплекси, що відрізняються вмістом йономерного компонента: 5 мас.%, 15 мас.% та 30 мас.% (відповідно до нанопоршку TiC) в анодному електроді електролізної ПК. Інші параметри були постійними, загальний вміст матеріалу-носія (йономер + TiC) становив  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$ , а товщина осадженого каталітичного матеріала Ir - 70 нм (тобто  $\sim 160 \text{ мкг}^{-2}$ ). Зміна кількості йономеру у підтримуючому шарі суттєво не змінила структуру його поверхні. Зображення СЕМ для всіх трьох зразків були подібні до рис. 5.2 а. EDS -картографування виявило однорідну дисперсію йомера для всіх зразків.

Поляризаційні криві електролізної ПК з утвореними МК демонструють помітно гірші показники ефективності протікання окисно-відновних реакцій для МК, що містять 30 мас.% та 5 мас.% йономеру порівняно з 15 мас.% (рис. 5.4а). Цікавим виявляється факт, що діаграми (рис. 5.4 б) показують протилежну

поведінку відносно попереднього експерименту, коли зміна вагового вмісту підтримуючого матеріалу призводить до зміни загального омичного опору комірки (рис. 5.3 б), а у випадку зміни вмісту кількості йономеру, змінюються сама кінетика електрохімічної реакції (тобто розмір напівдуги).

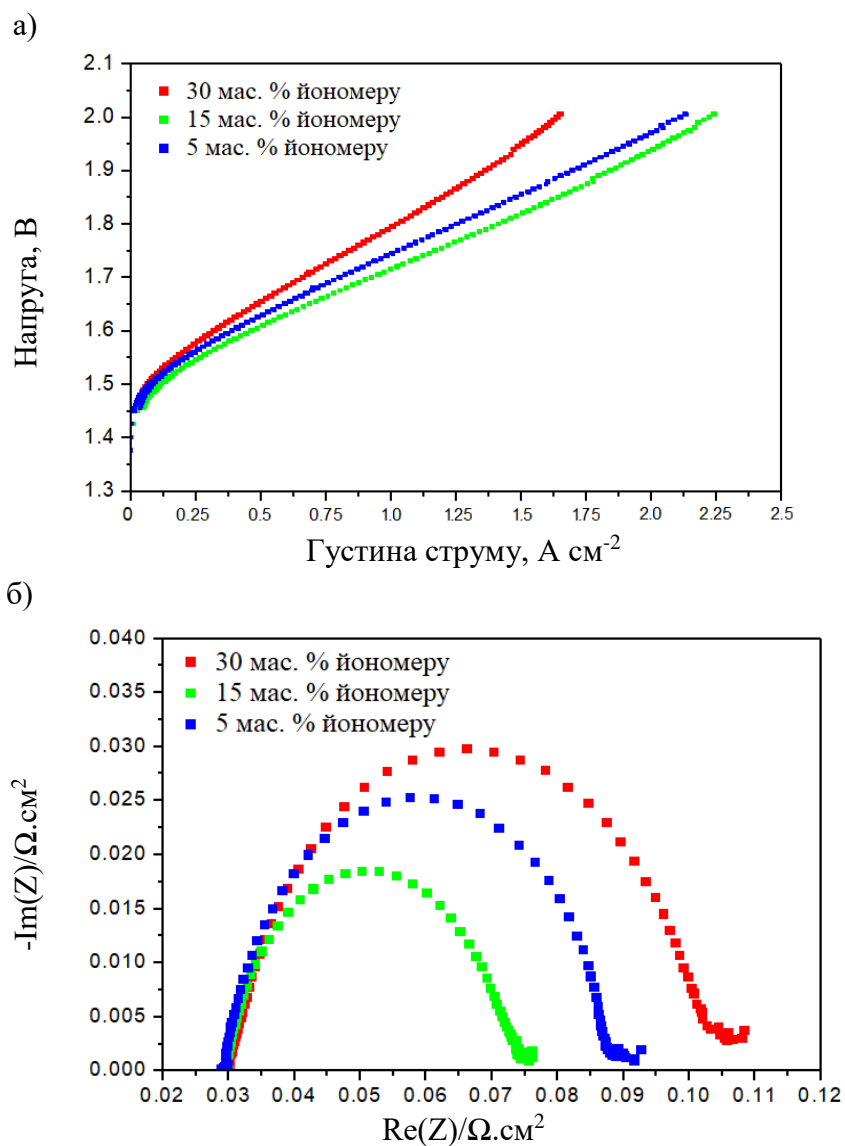


Рисунок 5.4 - Вплив концентрації йономеру в підтримуючому шарі на ефективність комірки електролізної ПК та відповідні дані ЕІС при значенні напруги 1.5 V.

МК з вмістом іономерів 15 мас.% демонструє найшвидшу реакційну здатність (найменша напівдуга).

Очевидно, має бути встановлено певне ідеальне співвідношення провідних наночастинок TiC та іономеру Nafion® у межах підтримуючого підшару. Якщо вміст іономерів буде занадто низьким, кількість йонно-провідних шляхів буде незначною для забезпечення процесу електродолізу, навіть за достатньої кількості каталітично-активних центрів, що призведе до неефективного утворення трифазних електрохімічно активних ділянок та уповільнення швидкості реакції. Аналогічний висновок можна зробити і у випадку, коли надлишок іономеру призводить до недостатньої електропровідності підтримуючого матеріалу. В даній частині роботи ми стикаємось з комплексним завданням ідеального формування структури КШ [279].

За такої методики формування структури КШ, зазначимо, що гідрофільний полімерний іономер служить не тільки провідником йонів, але і є склеюючим компонентом для наночастинок TiC. Було помічено, що малий вміст іономеру (5 мас.%) перешкоджає ефективному переносу шару-носія з ПТФЕ плівки при гарячому пресуванні на мембрані N 115. Враховуючи вищенаведені спостереження, для подальших досліджень вміст іономеру зафіксовано на рівні 15 мас.%

Для повноцінного формування КШ анодного електроду електродолізної ПК, на оптимізовану структуру підтримуючого шару методом магнетронного напилення осаджували каталітичну плівку Ir.

На основі результатів попередніх експериментів вміст іономерів було оптимізовано до 15 мас.% (відповідно до TiC) та кількісний вміст підтримуючого матеріалу на МК дорівнює  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$ . Для дослідження впливу кількості каталітичного матеріалу іридію на анодному електроді електродолізної ПК, товщину еквівалентної осадженої плівки змінювали в межах від 35 до 105 нм: 35 нм (~ 80

мкг см<sup>-2</sup>), 70 нм (~ 160 мкг см<sup>-2</sup>) і 105 нм (~ 240 мкг см<sup>-2</sup>). На зображеннях СЕМ (рис. 5.5) показані зміни поверхневої морфології зразків, що відбуваються за рахунок збільшення товщини осажденного КШ з іридію.

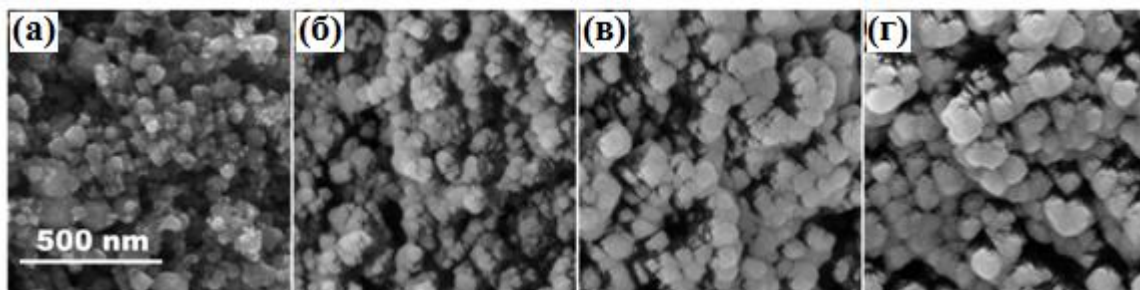


Рисунок 5.5 - СЕМ Зображення (вторинні електрони) підтримуючого шару до осаження каталітичної плівки (а) та після осаження 35 нм (б), 70 нм (в) та 105 нм (г) Ir. Всі зображення представлені з однаковим збільшенням.

Відповідні поляризаційні криві ефективності анодної реакції електролізної ПК представлені на рисунку 5.6 а. Їх поведінка доводить, що збільшення кількості осаженного каталітичного шару, підвищує швидкість РУК, та збільшує ефективність процесу електролізу вцілому. Ефект стає більш очевидним, коли товщина плівки Ir збільшується з 35 нм до 70 нм. Збільшення товщини від 70 нм до 105 нм ще більше покращує ефективність, але менш помітно, особливо в області з низьким потенціалом та густиною струму до 1 А см<sup>-2</sup>.

В цьому місці слід згадати отримані висновки з оптимізації КШ з чистої платини на різних поверхнях (розділ 3.2.) та утворенні плівки каталітичного матеріала на розвиненій поверхні, коли матеріал осаженої плівки частково чи повністю перетворюється на високодисперсний КШ. Вимірювання ЕІС (рис. 5.6 б) підтверджують, що швидкість анодної реакції дійсно швидша при більшому вмісті каталітично активних центрів (менша напівдуга спектра ЕІС відповідає електродам з товщим шаром Ir).

Для коректної інтерпретації отриманого результату слід зазначити, що подовження часу осадження Ir призводить не тільки до більш товстого шару Ir, але й до утворення стовпчастих структур, які, ймовірно, посилюють поверхневе використання каталітичного іридію (рис. 5.7).

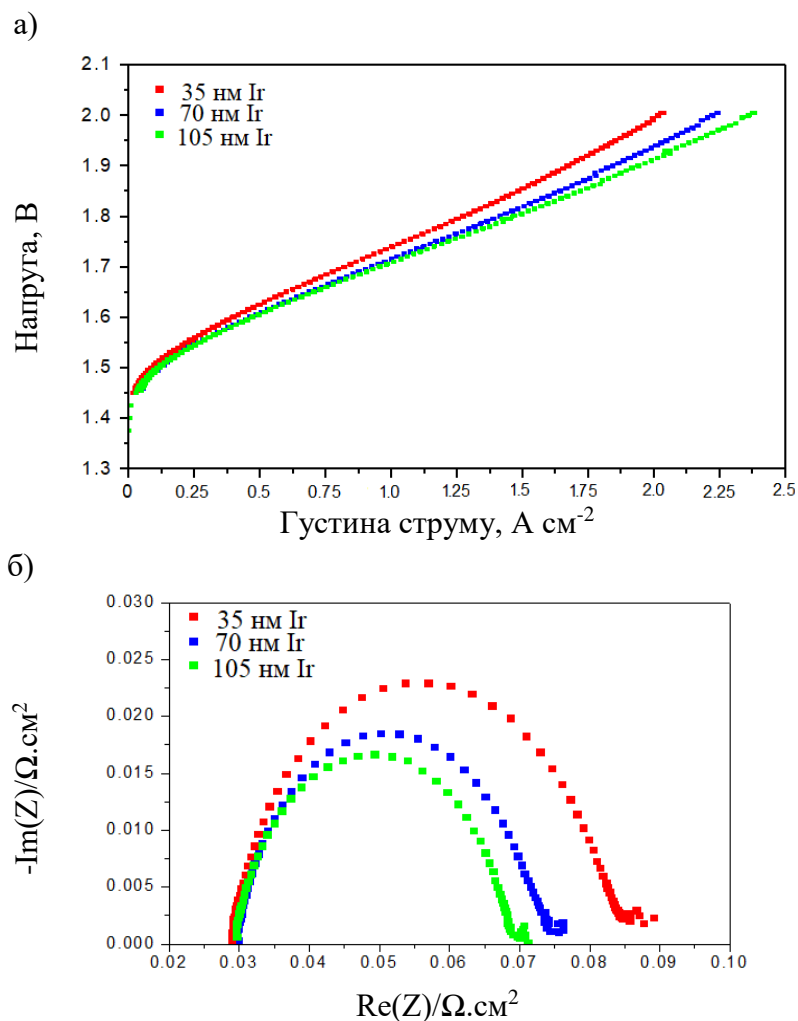


Рисунок 5.6 - Поляризаційні криві анодного електрода електролізної ПК з різним кількісним вмістом каталітичної плівки Ir та відповідні дані ЕІС при значенні напруги 1.5 V.

Такі процеси, як відбивання та розсіювання падаючого потоку частинок на підкладці та перерозподіл осадженого матеріалу [287] призводять до нанесення

покриття затемнених частин поверхні, близької до підповерхневої області, та в кінцевому підсумку до збільшення області трифазної межі та кращих показників ефективності електролізної ПК. Обидва згадані ефекти проілюстровано на рисунку 5.7. Порівнюючи поперечний зріз зразків КШ сформованого еквівалентними плівками Іг товщиною 35 нм (рис. 4.7, а) та 105 нм (рис. 5.7, б).

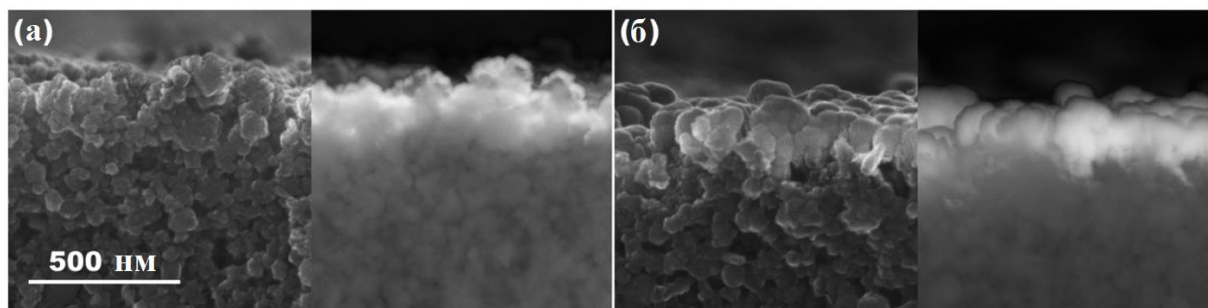


Рисунок 5.7 - Переріз КШ анодного електрода електролізної ПК з різною товщиною каталітичної плівки Іг: (а) 35 нм Іг та (б) 105 нм відповідно (ліва сторона СЕМ зображення: режим вторинних електронів, права сторона: режим розсіяних електронів). Всі зображення представлені з однаковим збільшенням.

На цьому етапі слід підкреслити, що отримані результати реакційної здатності анодних електродів електролізної ПК з тонкоплівковими КШ відповідають середніми показниками найсучасніших електродів, незважаючи на те, що кількісний вміст благородних металів на стороні анодного електрода суттєво зменшується [254].

Дослідження хімічної стійкості анодного електрода на підтримуючому шарі з TiC проводили наступним чином: 0,1 мг см<sup>-2</sup> шару-носія (15 мас.% йономеру по відношенню до TiC) наносили на Ti фольгу і проводили процедуру прискореного старіння, що складається з циклювання потенціалів трьох електродів у водному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (аналогічно з попередньо процедурою). Порівняння спектрів СРФЕС та х-ФЕС одержаних до та після процедури старіння зображені на рис. 5.8.

Як можемо бачити до процедури старіння Тi присутній не лише в хімічному стані ТiС, але і в окисленому, наприклад  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_x$  [286] (рис. 5.8 а-б).

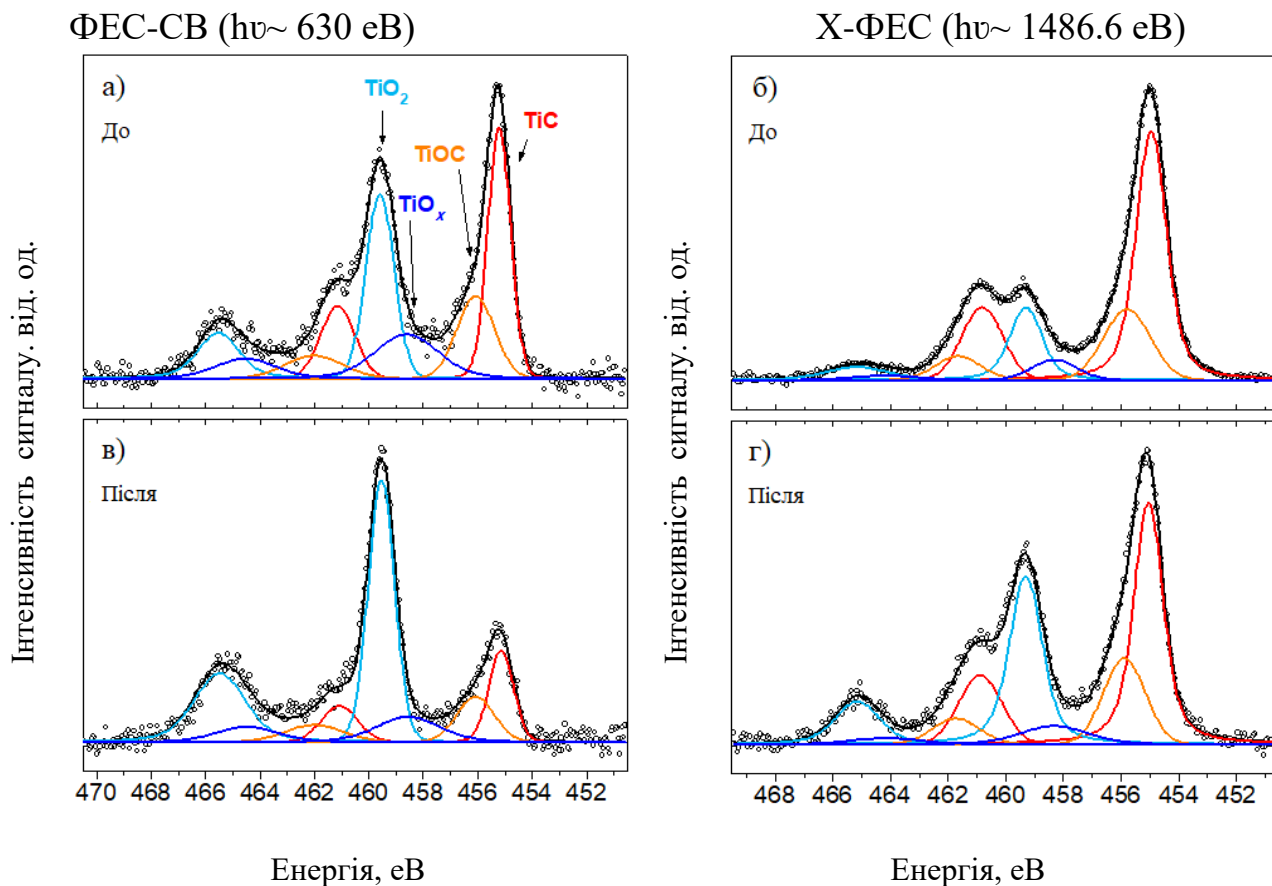


Рисунок 5.8 - Спектри СРФЕС та х-ФЕС до (а, б) та після (в, г) електрохімічного циклювання. Спектри нормалізовані відповідно до піку максимальної інтенсивності.

Порівнюючи спектри СРФЕС та х-ФЕС, які відрізняються інформаційною глибиною (для плівки ТiС: 2нм та 1нм відповідно), можна зробити висновок, що оксид титану та оксикарбід наявні в більшій степені у приповерхневих областях. Спектри, виміряні після процедури старіння, виявляють збільшення інтенсивності піків  $\text{TiO}_2$  за рахунок карбідних видів, цей ефект знову більш виражений у

приповерхневій області зразка (рис. 5.7 в, г). Хімічний стан TiC, необхідний для електропровідності, чітко помітний як в приповерхневих (СРФЕС), так і підповерхневих (х-ФЕС) областях.

Даний експеримент доводить, що TiC здатний протистояти високим анодним потенціалам, які неминучі під час реакції утворення кисню, що протікає на анодному електроді електролізної ПК. Хоча відбувається часткове окислення TiC, але це переважно поверхнєве явище, ступінь якого вже помітно пригнічується у близькій підповерхневій області. Це виділяє TiC як придатний компонент підтримуючого шару-носія для анодного електрода електролізної ПК зі зниженим вмістом каталітично-активного іридію [299].

### **5.3 Структура електродів УРПК із зниженим вмістом каталітично-активних матеріалів.**

З отриманих даних глава 1-4, подальше дослідження сфокусовано на поєднанні експериментальних результатів з оптимізації та формування структури електродів ПК та електролізної ПК для формування структури електродів УРПК із зниженим вмістом благородних металів з оптимальними показниками ефективності процесів (високі питомі потужності в режимі ПК, та високі густини струму за низької напруги в режимі електролізної ПК).

Схематично УРПК було показано на рис 1.8 б. Нагадаємо, що коли електролізна ПК виконує ще й реверсну функцію, тобто споживає водневе паливо і перетворює її на електрику, таку систему називають УРПК. Об'єднання процесів ПК та електролізної ПК дозволяє знизити витрати не тільки на каталітично-активні компоненти, але й на систему в цілому (рис.1.8).

Навіть незважаючи на те, що перші концепції УРПК були введені на початку шістдесятих років ХХ століття, розробка та побудова такого пристрою, який мав би однакову реакційну здатність в обох режимах (ПК та електролізна ПК),



залишається невирішеною [288]. За визначенням, УРПК з полімерним електролітом потребує проведення усіх чотирьох окисно-відновних реакцій (рис. 5.9), а саме: окислення водню, відновлення кисню, виділення водню та виділення кисню. Три з цих реакції (РОВ, РВК та РУВ) спираються на каталітичний матеріал платина, проте для РУК необхідний іридій (глава 1).

Дві можливі конфігурації електродів УРПК з полімерним електролітом за структурою повинні відповідати ПК та електролізній ПК: а) що забезпечує протікання РОВ та РУВ на одній стороні комірки та РВК і РУК на іншій, в такому випадку електроди називають кисневим та водневим незалежно від режиму роботи УРПК; або інший конфігурація б) коли електроди забезпечують процеси РОВ і РУК з одного боку, та РУВ і РВК з іншого (схема розташування визначається як окиснення та відновлення електродів). Рис. 5.9 представляє схематично такі конфігурації (більш детально рис 1.8).

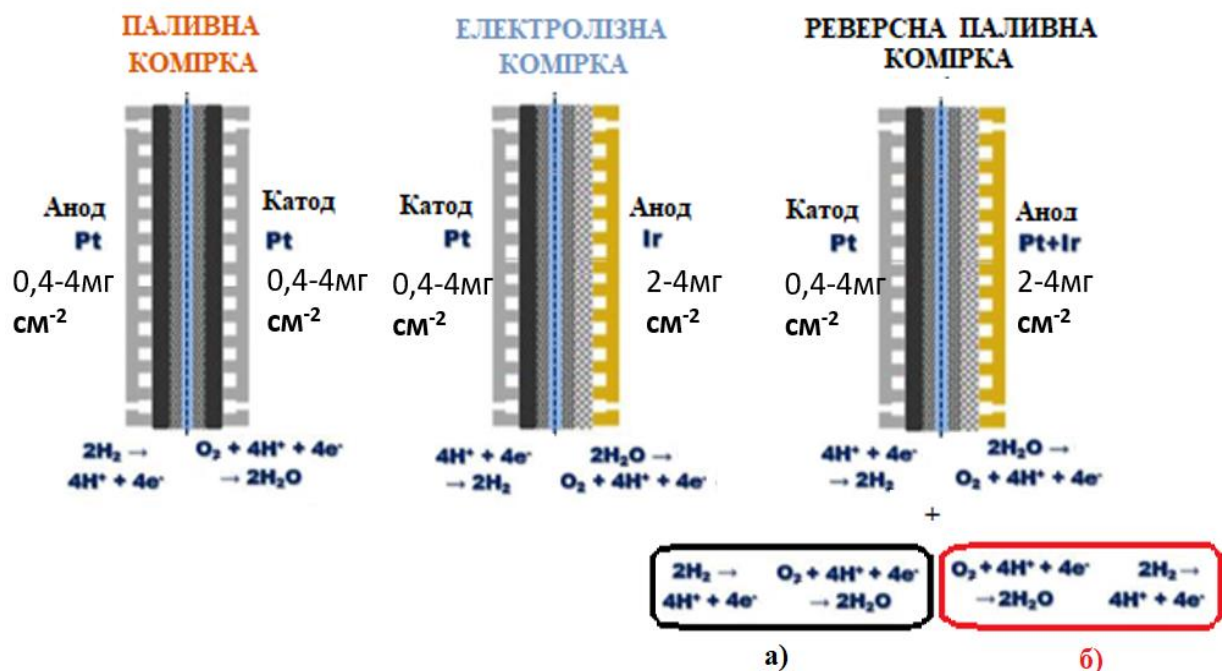


Рисунок 5.9 - Конфігурації електродів ПК, електролізної ПК та УРПК з полімерним електролітом з відповідними напівреакціями: адаптовано з [289].

Слід зауважити, що незалежно від конфігурації, введення додаткового каталітично активного компонента Pt, чи іншого функціонального електрокаталізатора в анодний електрод електролізної ПК повинен відповідати тим самим корозійно-стійким вимогам, що і каталітичний матеріал Ir, оскільки високий потенціал в режимі електролізної ПК робить вуглецеву основу непридатною [290]. Ті ж вимоги застосовуються і для всієї структури анодного електрода електролізної ПК, включно з газодифузійним шаром, колектором електронів з газовими каналами.

Враховуючи сам біфункціональний каталітичний матеріал (незалежно від конфігурації), немає одностайної думки щодо того, яким є ідеальний розподіл та співвідношення Ir та Pt. Багато дослідницьких груп експериментували з різними системами, відрізняючись лише методами підготовки підкладки КШ, індивідуального підходу до кількісного вмісту благородних металів, геометрією розташування КШ на основі Pt та Ir в межах двофункціонального каталітичного матеріала тощо. Такі роботи представляють численні дослідження [291-297].

Оскільки формування електрода УРПК забезпечується внесенням додаткового каталітично активного матеріала в анодний електрод електролізної ПК, для остаточного вибору конфігурації УРПК, було проведено перевірку реакційної здатності РОВ та РВК в режимі ПК з двома типами МК. Порошковий електрод з кількісним вмістом Pt-Ru матеріала на вуглецевому носії ( $400 \text{ мкг см}^{-2}$  Pt та  $200 \text{ мкг см}^{-2}$  Ru) та Pt електрод ( $400 \text{ мкг см}^{-2}$  Pt) з полімерною мембраною протон-провідного типу Nafion 115 та Nafion XL утворювали МК1 та МК2. Зазначимо що Ru не є функціональним електрокаталізатором, що забезпечує ефективність процесів ПК з полімерним електролітом. Обидва МК тестували на визначення впливу РВК та РОВ на електроді з Ru.

Структура КШ обох електродів за дослідженням СЕМ зображень була подібною (поруватість, товщина).

На рисунку 5.10 показано відповідні поляризаційні криві питомої потужності РОВ ( $H_2/O_2$ ) та РВК ( $O_2/H_2$ ) на електроді з додатковим матеріалом Ru. Кількісний вміст платини було обрано відповідно до катодного електрода електролізної ПК.

Як бачимо, внесення каталітично-неактивного матеріала для процесів відновлення кисню значно погіршує і без того повільний процес катодної напівреакції ПК.

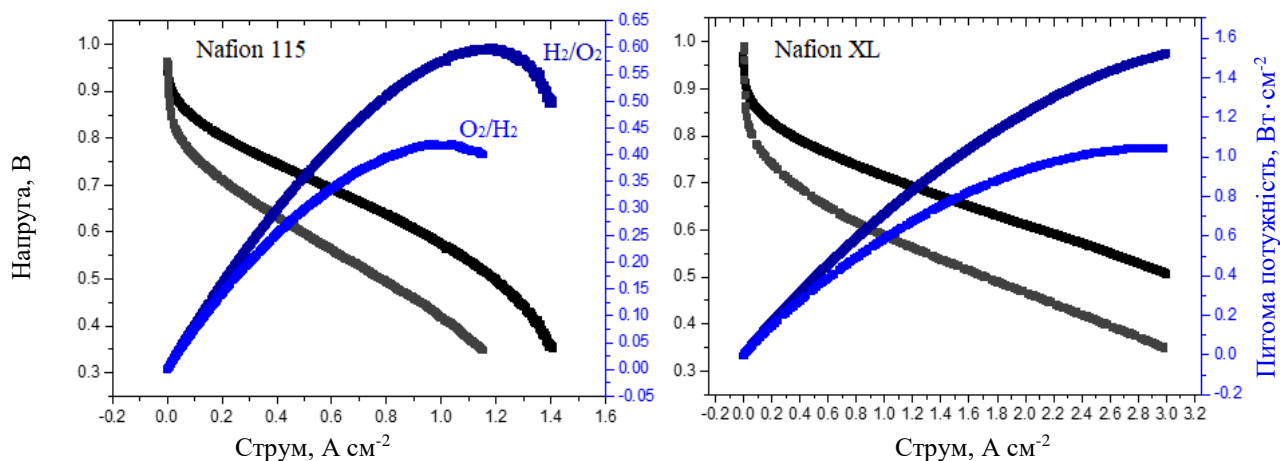


Рисунок 5.10 - Поляризаційні криві ПК з полімерним електролітом для МК: а) 400 мкг  $cm^{-2}$  Pt та 200 мкг  $cm^{-2}$  Ru / Nafion 115 /400 мкг  $cm^{-2}$  Pt; б) а) 400 мкг  $cm^{-2}$  Pt та 200 мкг  $cm^{-2}$  Ru / Nafion XL /400 мкг  $cm^{-2}$  Pt.

Тому в цій частині роботи обговорюється новий метод одержання двофункціонального каталізатора Pt-Ir на анодному електроді УРПК в електродній конфігурації б (рис 5.9, тобто КШ забезпечує РУК та РОВ), які дають достатньо високі значення питомої потужності в режимі ПК для формування структури електрода УРПК з полімерним електролітом, враховуючи дуже низький кількісний вміст благородного металу. Новизна методу полягає у використанні методу магнетронного наплення каталітичних матеріалів [69, 298] на

розділяючий шар з TiC та оптимізації структури електрода УРПК. Вже неодноразово в цій роботі сам метод магнетронного напилення використовувався для формування або розробки нового каталітично-активного матеріала, за рахунок промислової економічності та масштабованості, відмінної однорідності розпиленого матеріалу, здатністю контролювати та відтворювати дуже низькі кількості матеріалу, і найголовніше можливості формувати не тільки чисті метали, але й сплави та сполуки, використовуючи одночасне напилення і реактивне розпилення. Базуючись на попередніх результатах (попередня глава), де показано, що наночастинки TiC є достатньо стійкими до корозії, аби протистояти високим анодним потенціалам і низьким значенням рН, присутнім на анодній стороні електролізної ПК. TiC потенційно може замінити сажу в ролі високодисперсної (нанорозмірної) підтримки платинового матеріала. Через те, що магнетронне розпилення утворює добре визначені тонкі плівки з низьким кількісним вмістом, представлені тут біфункціональні каталізatori локалізуються виключно на поверхні підтримуючого підшару на основі TiC на відміну від більш звичайних підходів, які дають однорідно дисперговані наночастинки каталітично-активного матеріала в межах проміжного шару-носія.

Оскільки конфігурація УРПК тип б, має на меті формування електрода з двома типами каталітично-активного матеріала Pt та Ir для забезпечення РОВ в режимі ПК та РУК в режимі електролізної ПК, було проведено дослідження впливу тонкоплівкового КШ Ir (еквівалент 70 нм) на проміжному шару-носії з TiC (електролізна ПК) з примембранним каталітичним шаром з платини.

Результат такої поведінки відображено на рисунку 5.11. В даному випадку шар з Ir не блокує потрапляння водневого палива до платинових центрів, а виступає додатковим шаром електропровідності, забезпечуючи трохи кращу реакційну здатність РОВ.

Шар-носій на основі TiC має трохи повільнішу реакційну здатність процесу РОВ відносно вуглецевого проміжного шару (глава 3) за рахунок менш розвиненої поверхні шару з TiC. Зазначимо що для вибору шару носія УРПК було розглянуто наноматеріали: WC, TiN, TiB<sub>2</sub>, TiC. TiC було обрано за стабільність в електролізній ПК та ПК, і насамперед можливого формування проміжного шару-носія описаними вище методами. Матеріали WC та TiB<sub>2</sub> показали потенційне застосування цих матеріалів в електродах ПК, в той час як проміжний тонкоплівковий примембранний КШ з платини на шарі носії з наночастинок TiN показав відсутність процесу РОВ.

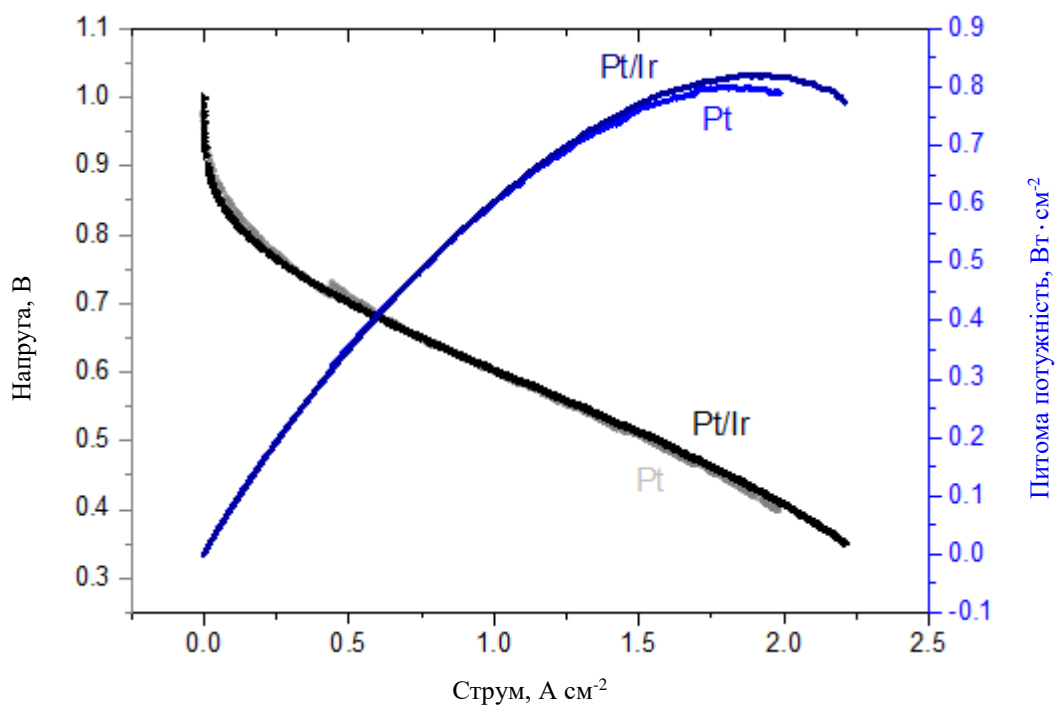


Рисунок 5.11. Поляризаційні криві ПК з полімерним електролітом Nafion 212 для анодних електродів 50 нм Pt / TiC+йономер та 50нм Pt / TiC+йономер / 70нм Ir.

В цій частині досліджень розглянуто два типи розташування каталітично-активних шарів відносно протон-обмінної мембрани для анодного електрода УРПК; коли матеріали Pt та Ir рознесені проміжним шаром TiC, та коли КШ утворений одночасним напиленням композиту Pt-Ir на шар з TiC, який дотикається до полімерної мембрани (модель розташування КШ для анодного електрода електролізної ПК). Кількісний вміст благородних металів в обох структурах утвореного КШ залишався сталим, не зважаючи на структуру формування КШ з одночасним чи покроковим осадженням. Кількісний вміст платиного матеріалу в режимі ПК забезпечує максимальну реакційну здатність РОВ з примембранним КШ чи на проміжному шарі-носії, але у випадку УРПК ефективність анодних процесів ПК була різною. КШ який рознесено за рахунок підтримуючого шару виявляє свою перевагу до процесів окисно-відновних реакцій і в режимі ПК і в режимі електролізної ПК. Для розуміння такої поведінки дані структури КШ було досліджено методами електрохімічного циклювання, х-ФЕС, АСМ та енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії. (EDX).

### **5.3.1. Методологія створення двофункціонального КШ для УРПК**

Суміш наночастинок TiC (99+%, 40-60 нм, кубічна структура, US Research Nanomaterials), розчин Nafion® (5 мас.%, Dupont), ізопропанол та дейонізована вода (1 мл г<sup>-1</sup> та 0,1 мл г<sup>-1</sup> відносно TiC) змішували за допомогою ультразвуку протягом 1 години для створення суспензії з підтримуючого матеріалу для анодного електрода УРПК. Після гомогенізації утворену суспензію рівномірно наносили на фольгу з ПТФЕ і залишали до повного висихання на 4 години, щоб позбутися летючого розчину. Кількісний вміст твердих компонентів проміжного шару на основі TiC, становила 0,2 мг / см<sup>2</sup>, що містить 15 мас.% Nafion. З даного етапу процес підготовки формування двох вищезазначених структур КШ відрізняється.

У випадку спільно осадженого каталітичного шару Pt-Ir на шар-носії з TiC, методом гарячого пресування ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ кг см}^{-2}$ ,  $150\text{ с}$ ), даний шар з TiC перенесли з ПТФЕ плівки на полімерну мембрану Nafion® NE 1035 (Fuel Cell Store), тип КШ на проміжному шарі носії. Після цього мембрану з додатковим шаром з TiC, розміщували в камері магнетрона для сумісного осадження Pt та Ir поверх цього шару. Спільне напилення проводили в атмосфері Ar  $0,5\text{ Па}$  (базовий тиск перед розпиленням було  $5 \times 10^{-4}\text{ Па}$ ) з 2 дюймових круглих металевих мішеней Ir та Pt (99,9%, Kurt J. Lesker), використовуючи рівноважні магнетрони (TORUS®, Kurt J. Lesker) у режимі постійного струму. Обидва магнетрона були розвернуті до підкладки під кутом  $45^{\circ}$ . Комбінована швидкість напилення становила  $3\text{ нм хв}^{-1}$ ;  $1,5\text{ нм хв}^{-1}$  на кожен магнетрон. Отримана спільно розпилена тонка плівка була товщиною  $100\text{ нм}$  (еквівалент  $50\text{ нм Pt}$  та  $50\text{ нм Ir}$ ).

У разі рознесеного КШ (матеріали Pt та Ir рознесені по обидва боки шару-носія з TiC) осадження Pt та Ir проводилися окремо, в два етапи, на протилежних сторонах підтримуючого шару з TiC. На першому кроці, підтримуючий матеріал на основі TiC, який все ще присутній на плівці ПТФЕ, розміщували в камері магнетрона для осадження  $50\text{ нм Pt}$  (параметри осадження були такі ж, як і у випадку спільного осадження, але Ir магнетрон вимикався). Після цього підтримуючий матеріал на основі TiC, покритий Pt, методом гарячого пресування ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ кг см}^{-2}$ ,  $150\text{ с}$ ) перенесли з перехідної плівки ПТФЕ на полімерну мембрану Nafion® NE 1035. І другим кроком, повторно використовували магнетронне напилення для осаджування  $50\text{ нм Ir}$  на раніше сформовану мембрану (параметри осадження були такі ж, як у випадку спільного напилення, але з вимкнутим Pt магнетроном). Така розроблена методика приводить до утворення структури КШ з рознесеними каталітично-активними матеріалами для анодного електроду УРПК: Nafion 1035 / Pt / шар на основі TiC / Ir. Обернену конфігурацію не досліджували, оскільки при розробці тонкоплівкового КШ методом

магнетронного напилення для електролізної ПК не було зареєстровано анодних процесів за умови примембранного розташування Ir, що пояснюється блокуванням водневим паливом каталітичних центрів Ir проміжним шаром на основі TiC кисневого газу, який утворюється на анодному електроді електролітної ПК.

Катодні електроди були однаковими за обох конфігурацій комірчаних електродів. Схематично модель поперечного перерізу обох типів КШ утворених з матеріалів Pt та Ir на підтримуючому шарі з TiC, зображені на рис. 5.12.

Для остаточного формування МК обидві конфігурації з КШ були розташовані між катодним ГДШ і анодним колектором. Комерційний порошковий платиновий електрод на вуглецевому носії Pt / C (Pt 0,5 мг см<sup>-2</sup>, Fuel Cell Store) використовували як катод УРПК (РУВ, РВК). З боку анода в якості колектора струму використовували пористий спечений мікрозернистий газодифузійний шар з Ti (Mott) із захисним покриттям Pt в 50 нм.

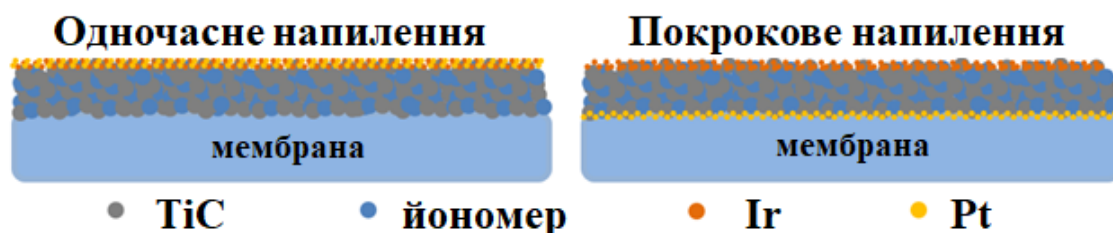


Рисунок 5.12 - Схематична модель перерізу КШ анодного електрода УРПК утвореного тонкоплівковим спільним осадженням каталітичного матеріала Pt-Ir (зліва) та рознесеного проміжним шаром Pt / TiC / Ir (справа)

Окрім відповідних МК, було підготовлено два еталонних МК, один для режиму ПК з полімерним електролітом та інший для режиму електролізної ПК з полімерним електролітом. КШ з рознесеними каталітичними матеріалами Pt та Ir ідентичний оптимізованому в попередньому розділі для електролізної ПК, за



винятком додавання Pt. Еталонний МК для ПК складався з полімерної мембрани Nafion NE 1035, зафіксованого між двома комерційними порошковими електродами з кількісним вмістом платини  $0,5 \text{ мг см}^{-2}$  на вуглецевому носії, Fuel Cell Store; ті ж самі електроди використовували як катоди УРПК. Кількісні параметри каталітично-активного матеріала для всіх чотирьох МК зведені до таблиці. 4.1

Реакційну здатність утворених МК оцінювали в комірці (TR-5, Greenlight Innovation) з активною площею  $4,62 \text{ см}^2$ . Задня пластина катода УРПК була виготовлена з графіту високої щільності, анодний колектор з TiN, покритим Ti.

Таблиця 5.1.

Кількісні параметри різних типів МК електродів УРПК

МК	Мембрана	Анод	Катод	Вміст
<i>Електролізна ПК, еталон</i>	NE 1035	TiC / 50 нм Ir / Ti ГДШ (113 мкг $\text{см}^{-2}$ Ir)	Pt / C (500 мкг $\text{см}^{-2}$ )	613 мкг $\text{см}^{-2}$
<i>ПК, еталон</i>	NE 1035	Pt / C (500 мкг $\text{см}^{-2}$ )	Pt / C (500 мкг $\text{см}^{-2}$ )	1 мг $\text{см}^{-2}$
<i>УРПК TiC / Pt - Ir</i>	NE 1035	TiC / 100 нм Ir - Pt / Ti ГДШ (0.113 мг $\text{см}^{-2}$ Ir) (0.85 мг $\text{см}^{-2}$ Pt)	Pt / C (500 мкг $\text{см}^{-2}$ )	698 мкг $\text{см}^{-2}$
<i>УРПК Pt / TiC / Ir</i>	NE 1035	50 нм Pt / TiC / 50 нм Ir / Ti ГДШ (0.113 мг $\text{см}^{-2}$ Ir) (0.85 мг $\text{см}^{-2}$ Pt)	Pt / C (500 мкг $\text{см}^{-2}$ )	698 мкг $\text{см}^{-2}$

Протягом усієї тривалості роботи тиск у комірці підтримувався на рівні 8 бар. Залежно від протікання окисно-відновних реакцій в режимі ПК та електролізної ПК, комірка підключалась до різних вимірювальних установок.

Перемикання режимів УРПК з РОВ та РВК на РУК та РУВ проводили лише після ретельного очищення газом  $N_2$  всередині комірки.

Для тестування процесу електролізу в анодну напівкомірку подавали постійний потік дейонізованої води (18,2 МОм см при 25 °С) зі швидкістю 1,5 мл  $xv^{-1}$ . Температура комірки становила 80 °С. Для електрохімічного аналізу використовували потенціостат Bio-Logic SP-150. Перед фактичним випробуванням комірка проходить процедуру, що складається з повторного перемикання напруги між 1,6 і 1,7 В тривалістю 5 хв в кожному значенні прикладеної постійної напруги, загальна тривалість 2 год з подальшим 10-годинним сталим періодом постійної напруги 1,7 В. Після активації КШ криві ефективності (поляризаційні криві) вимірювали в гальваностатичному режимі, застосовуючи кроки в 80 мА з періодом стабілізації 10 с. Електрохімічну імпедансну спектроскопію вимірювали в потенціостатичному режимі при 1,5 В в діапазоні частот від 200 кГц до 500 мГц. Діаграми Найквіста кінетичних петель були інтерпретовані з урахуванням простої моделі Randles [282].

Для тестування режиму електрохімічного перетворення водневого палива на електрику швидкість потоку водню та кисню встановлювали відповідно 40  $scm$  та 30  $scm$ , а тиск в середині комірки складав 1,5 бар. Робочу температуру ПК, як і у всіх попередніх дослідженнях підтримували на рівні 70 °С, а температуру зволожувачів  $O_2$  та  $H_2$  на рівні 65 °С. Для електрохімічного аналізу була використана випробувальна станція LeanCat. Комірка проходила процедуру старту, яка складається з 10 повторних інтервалів перемикань між напругами 0,7 і 0,5 В тривалістю 20 хв кожний. Після цього поляризаційні криві вимірювали в гальваностатичному режимі, застосовуючи кроки 20 мА з періодом стабілізації 10 с.

Морфологію експериментальних анодних електродів УРПК досліджували за допомогою СЕМ (Tescan MIRA 3, прискорювальна напруга 30 кВ).

Енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз, необхідний для визначення елементного складу в зразках, проводився в тій же системі за прискорюючої напруги 20 кВ, використовуючи спектрометр Bruker XFlash® 6/10.

Для визначення хімічного складу КШ анодних електродів УРПК до і після електрохімічно викликаних змін, застосовували аналіз зразків методом х-ФЕС на установці з надвисоким вакуумом, обладнаному електрохімічною коміркою, прикріпленою безпосередньо до камери. Таким чином, зразки, які пройшли електрохімічне циклювання, можна було перенести прямо в камеру з надвисоким вакуумом через камеру, заповнену інертним газом Ar (6.0, Linde) без впливу атмосфери з навколишнього середовища. Для зондування зразків було використано монохроматичне випромінювання Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  еВ, розмір пучка 0,3 мм). Спектри були одержані за допомогою багатоканального аналізатора напівсферичних електронних енергій Phoibos 150 (Specs).

Для електрохімічного циклювання використовували стандартні триелектродні установки, що складаються зі зразка як робочого електрода, Pt-провід (99,99%, Safina) як протидіючого електрода та мініатюрного електрода Ag / AgCl (3,4 M KCl, Innovative Instruments) як еталонного електрода. Для електрохімічного циклювання використовували потенціостат Bio-Logic SP-50. Для аналізу спектрів х-ФЕС, та кривих електрохімічного аналізу зразки спільно осадженого тонкоплівкового Pt-Ir КШ та чистих Pt та Ir КШ товщиною 10 нм наносили на Ti пластину, яку використовували як підкладку, таким же чином, як описано у параграфі вище. Підкладку та товщину плівки було обрано для уникнення розшарування шарів.

Електрохімічні дослідження у поєднанні з АСМ дозволяє проводити триелектродні електрохімічні вимірювання на зразку та квазісинхронно досліджувати його потенціально-керовані топографічні перетворення, перебуваючи безпосередньо в рідкому середовищі електроліту.

Багатофункціональний режим приладу Bruker 8 дозволяє встановити зразок як робочий електрод на утримувач АСМ. Поверх зразка було встановлено герметичну електрохімічну комірку діаметром 8 мм. В межах комірки було зібрано стандартну триелектродну конфігурацію з високим рівнем чистоти електродів: Pt-провід (99,99%, Safina) та мініатюрний електрод Ag / AgCl (3,4 М KCl, Innovative Instruments) у якості лічильника та відповідного еталонного електрода. Комірку заповнювали 0,1 М розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%, Sigma Aldrich). Вимірювання проводили в режимі роботи ScanAsyst, використовуючи над гострі зонди (Bruker) ScanAsyst-Fluid+. Потенційне циклювання проводили за допомогою внутрішнього потенціостату (Bruker) при швидкості розгортки 200 мВ с<sup>-1</sup> при кімнатній температурі. Більш детальна інформація про цей пристрій можна знайти в роботах [300, 301]. Для проведення аналізу плівки товщиною 10 нм Pt-Ir та чистого Ir осаджували методом магнетронного напилення на високоорієнтований піролітичний графіт (HOPG). Цей тип підкладки має хорошу електропровідність і достатньо гладку поверхню для спостережень методом АСМ.

Відповідна структура та морфологічні особливості спільно осадженого тонкоплівкового КШ Pt-Ir та КШ з рознесеним розташуванням Pt та Ir на проміжному шарі-носії з TiC зображено на рис. 5.13 (вид зверху і поперечний переріз). Відмітимо, що морфологія тонкоплівкового КШ Pt-Ir товщиною 100 нм на проміжному шарі-носії з TiC (рис. 5.13 а), суттєво не відрізняється від подібного КШ з еквівалентної плівки Ir товщиною 50 нм, осадженої шар-носії з TiC (рис. 5.13 в). Збільшення очевидного розміру зерна за рахунок наявності додаткових 50 нм Pt у разі спільно осадженого шару мінімально, оскільки утворену структуру характеризують саме наночастинки TiC всередині підтримуючого шару, а не присутня каталітична плівка.

Відповідні зображення поперечного перерізу КШ показують, що підтримуючий шар на основі TiC має товщину приблизно 200-300 нм. У КШ з

рознесеною структурою каталітичних матеріалів, проміжний шар з TiC виконує функцію розмежування еквівалентної плівки 50 нм Ir (верх КШ) та тонкоплівкового шару Pt 50 нм знизу (рис. 5.13, г). На відміну від КШ утвореного рознесенням каталітичних шарів з Pt та Ir, спільно-осаджений шар Pt-Ir 100 нм розташовано виключно поверх шару на основі TiC (рис. 5.13 б).

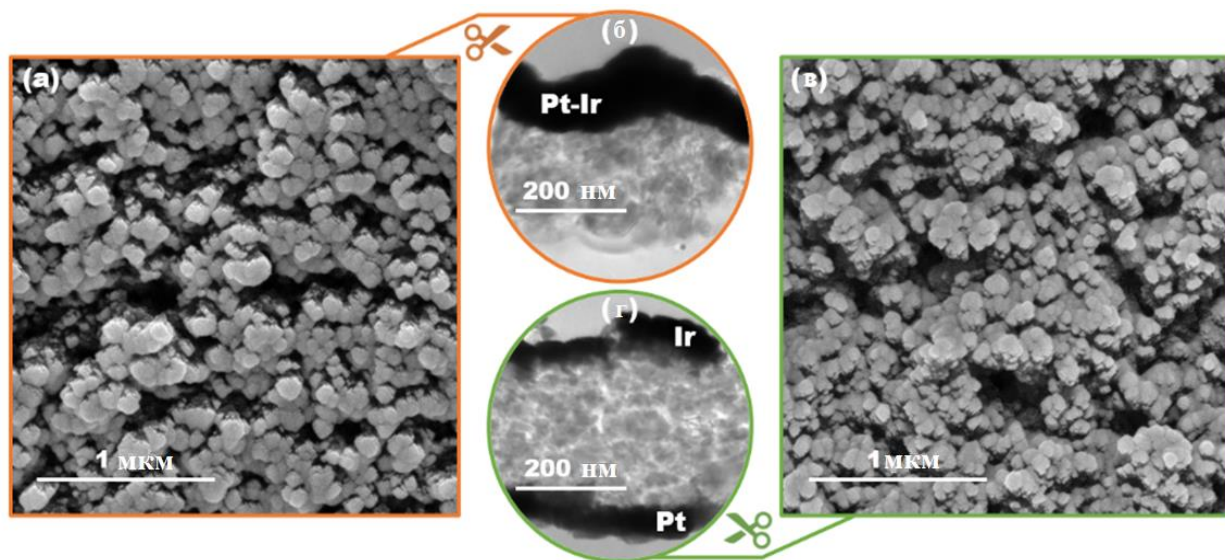


Рисунок 5.13 - СЕМ зображення (а) спільно осаджених Pt-Ir, (в) покрокового осадження Pt та Ir та перерізи відповідних КШ з проміжним шаром з TiC, отриманих за допомогою ПЕМ (б, г)

Подальше дослідження сформованих електродів проводили в реальних умовах УРПК. На рис. 5.14 показано поведінку протікання окисно-відновних процесів УРПК в режимі електролізної ПК для обох біфункціональних анодних електродів (із спільно осадженим КШ, та рознесеними каталітичними матеріалами; деталі в табл. 5.1) та порівнювали з еталонним МК із зниженим вмістом матеріала іридію. З відповідних кривих ефективності протікання РУК, визначаємо що КШ з рознесеними каталітично-активними матеріалами має майже однакову поведінку протікання окисно-відновних реакцій, що й еталонний

тонкоплівковий анод електролізної ПК, тоді реакційна здатність РУК для спільно осадженого КШ значно погіршуються.

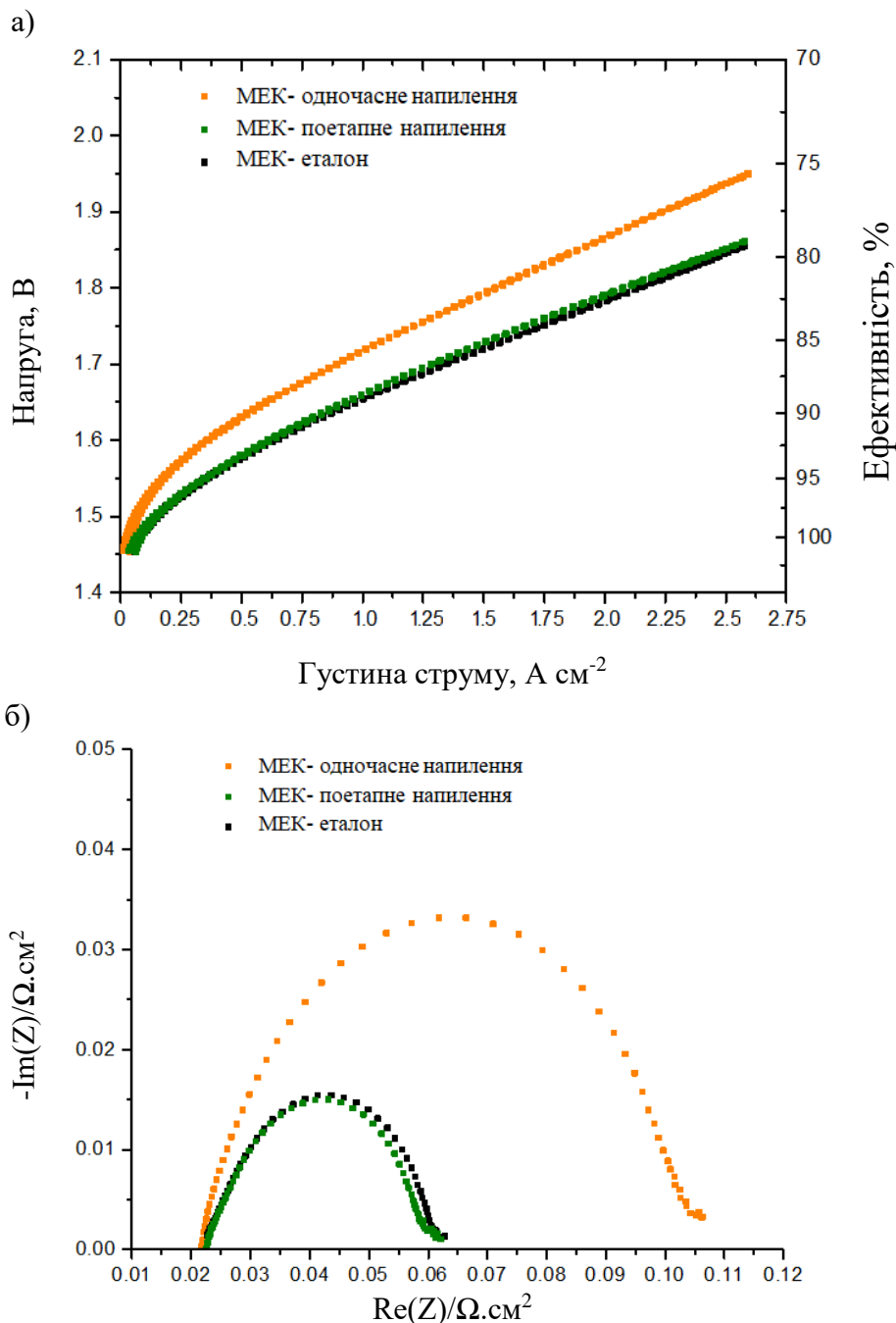


Рисунок 5.14 - Поляризаційні криві УРПК в режимі електролізної ПК (а) анодних електродів з одночасно осадженим Pt-Ir КШ, КШ з рознесеними каталітичними матеріалами, та еталонним КШ електролізного ПК; (б) відповідні діаграми Найквіста

Такий результат ми вже спостерігали раніше (глава 3.3), коли кількісний вміст каталітичної платини для аноду МПК в системах платина чи платина-рутений залишалась сталою, але подвійний каталізатор давав значне погіршення реакційної здатності окиснення палива. Поляризаційні криві вимірювань показують, що реакційна здатність у випадку одночасно осадженого КШ знижується, внаслідок гіршої кінетики (більша дуга в негативній півплощині) [282]. Однак омичний опір (високо-частотні ділянки на реальній осі) всіх трьох МК в цілому майже ідентичні. Іншими словами, присутність 50 нм Pt у спільно осадженому Pt-Ir КШ не змінила загальної провідності МК суттєвим чином, але певним чином перешкоджає протіканню РУК на каталітично-активному Ir. На противагу цього, у випадку додавання тонкої плівки Pt у примембранний шар анодного електрода електролізної ПК (Pt та Ir рознесені шаром з TiC) реакційна здатність РУК майже не змінюється у порівнянні з еталонним анодним електродом.

Аналогічне дослідження було проведено в режимі ПК. Обидва МК, з одночасним та покроковим осадженням КШ, в режимі електрохімічного перетворення водневого палива на електрику мали менші пікові питомі потужності, ніж еталонний МК з комерційних електродів (рис 5.15). Така поведінка була зумовлена декількома факторами. По-перше, і найголовніше, що КШ водневого електрода з порошковим матеріалом Pt / C сформований за допомогою дисперсної платини на вуглецевому носії і відповідно має більшу питому поверхню (розділ 3.2). З іншого боку, двофункціональні тонкоплівкові каталізатори осаджувались на підшарі на основі TiC, товщина та структура якого оптимізована під оптимальну кінетику РУК, а для ефективного протікання РОВ потрібна більша питома поверхня проміжного шару-носія (розділ 2.1), або більший розподіл каталітичної платини в об'ємі. Хоча проміжний шар на основі TiC у поєднанні з пористими спеченими ГДШ відрізняється відносно високою

питомою поверхнею, він виявляється менш ефективним, ніж конфігурація вуглецевої сажі / вуглецевого паперу. Однак чистий вуглець не може бути присутнім на стороні анодного електрода УРПК. Відмітимо, що кількісний вміст платиного матеріала на катодному електроді УРПК був однаковим, а вміст тонкоплівкового КШ з Pt на анодній частині становив приблизно одну шосту частини порівняно з еталонним електродом. Через вищезазначені фактори певне сповільнення протікання РОВ було неминучим.

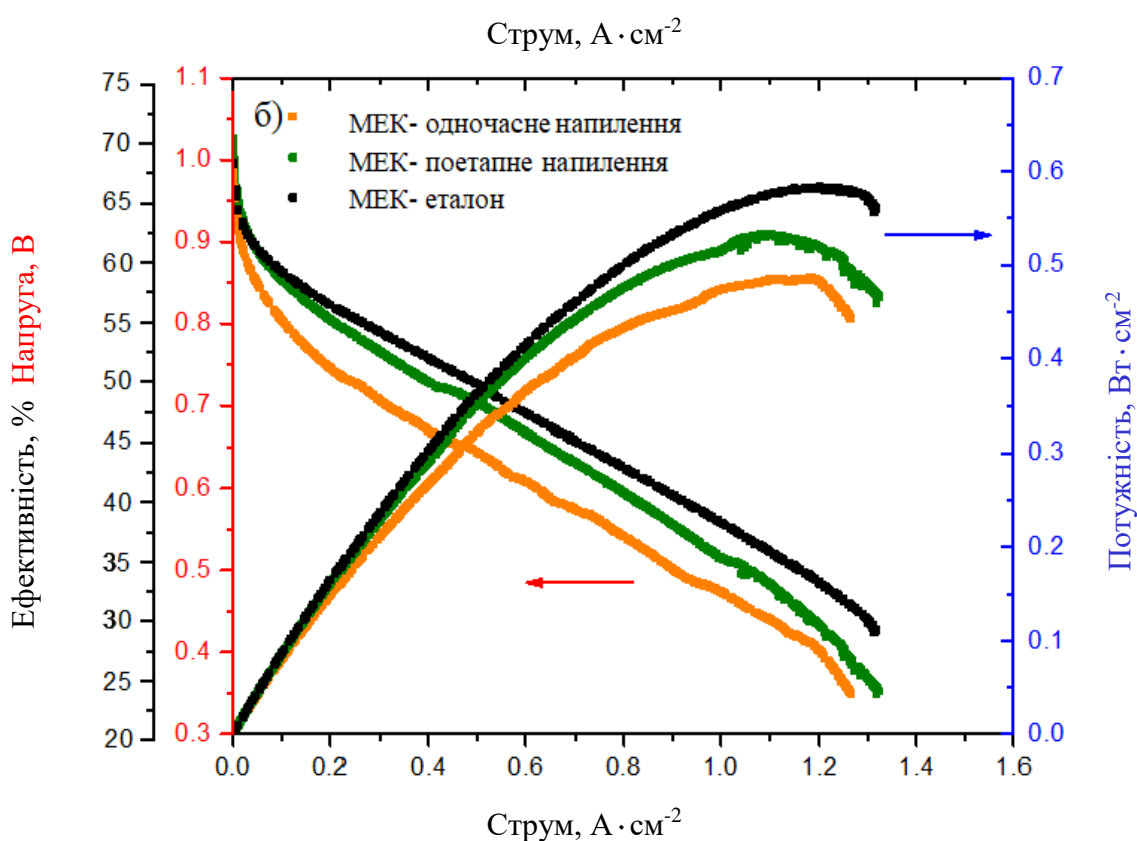


Рисунок 5.15 Поляризаційні криві УРПК в режимі ПК (а) анодних електродів з одночасно осадженим Pt-Ir КШ, КШ з рознесеними каталітичними матеріалами, та еталонним КШ електролізного ПК



Порівнюючи двофункціональні МК один з одним в обох режимах УРПК, можна помітити, що КШ з рознесеними матеріалами дає найкращі показники протікання окисно-відновних реакцій ніж спільно осаджений КШ. Підвищення кінетики окисно-відновних процесів відповідає результату позиціонування тонких плівок (глава 3.1) та структури що утворена за рахунок подвійного каталізатора.

Товщина спільно осадженої плівки становила 100 нм, і у випадку РОВ порівняння не є повним, оскільки, як визначено з ефективності осадження плівки платини на різні поверхні, пік утворення суцільного шару знаходиться при товщині 40-60 нм (з субстратом  $TiC$  це значення може дещо відрізнитись). Але такий аналіз виявляється важливим, оскільки для режиму електролізного ПК більша товщина плівки КШ дає вищі значення КПД, а в нашому випадку, внесення додаткового матеріала КШ знижує реакційну здатність РУК та РОВ. Як згадано в главі 3.1 (при оптимізації КШ з використанням МПШ та методикою гарячого пресування), для РОВ наявність тонкоплівкової каталітичної платини 50 нм дає однакову питому потужність і при розташування КШ безпосередньо на границі з мембраною і на відстані товщини МПШ.

З аналізу отриманих даних, відповідних поляризаційних кривих електролізної ПК та ПК (рис. 5.14 та рис. 5.15), можна однозначно стверджувати, що КШ з рознесеними каталітичними матеріалами виявляється кращим кандидатом для двофункціональних застосувань, оскільки така оптимізована структура проявляє свою перевагу в обох режимах протікання окисно відновних реакцій УРПК, у порівнянні з одночасно осадженим КШ. І якщо сповільнення кінетики протікання РУК в режимі електролізної ПК стає очевидним, за рахунок зменшення каталітично активних центрів Ir на поверхні спільноосадженої плівки Pt-Ir, то для РОВ таке спостереження не є очевидним (режим ПК). Зменшення відповідної товщини каталітично активного шару платини з 50 нм до 25-30 нм не

знижує реакційної здатності. Для більш детального розуміння отриманих даних та пояснення уповільнення реакційної здатності додатково проводимо дослідження поведінки окремих систем каталітичних шарів в електрохімічних комірках (ЕІС).

Хімічний аналіз тонкоплівкових матеріалів Pt-Ir, Pt та Ir

Х-ФЕС-аналіз 10 нм тонкого шару Pt-Ir (рис. 5.16) показав, що одночасне наплення Pt та Ir, ймовірно, призводить до утворення сплаву Pt-Ir. Такий висновок можна зробити на підставі збільшення енергії на 0,4 еВ в спектрі Pt 4f та зсуві енергії в спектрі Ir 4f на 0,2 еВ в енергії їх зв'язку, якщо порівнювати ці значення відповідно до індивідуально осаджених тонкоплівкових шарів Pt та Ir. Ці спектри мають наступні значення енергії 71,3 та 61,2 еВ для Pt<sup>0</sup> та Ir<sup>0</sup> відповідно [302]. Такий зсув енергії зв'язування можна віднести з внутрішньоатомним переносом заряду від Pt до Ir [303, 304].

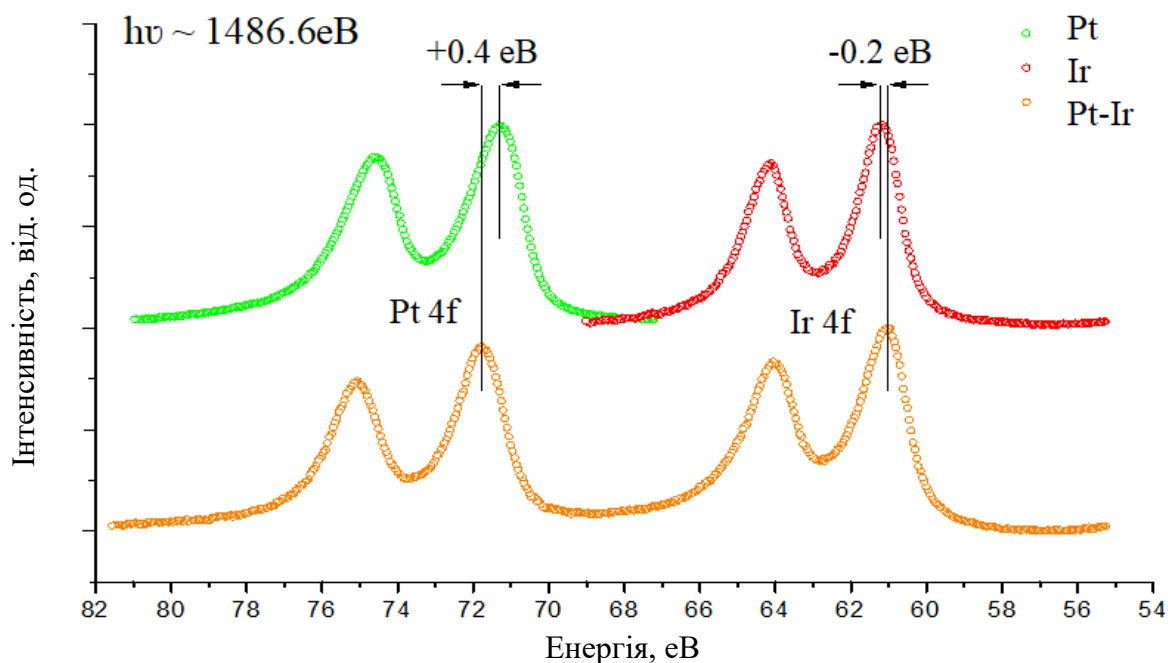


Рисунок 5.16 - Спектри х-ФЕС для дублетів Pt 4f та Ir 4f з одночасно осадженим тонкоплівковим КШ Pt-Ir та чистих плівок Ir та Pt

Подальше дослідження було сфокусовано на електрохімічній стабільності, тобто визначали як реагує утворений сплав Pt-Ir порівняно з чистими каталітично-активними плівками Pt та Ir. Ці вимірювання проводилися в електрохімічній комірці, приєднаній безпосередньо до апарата х-ФЕС.

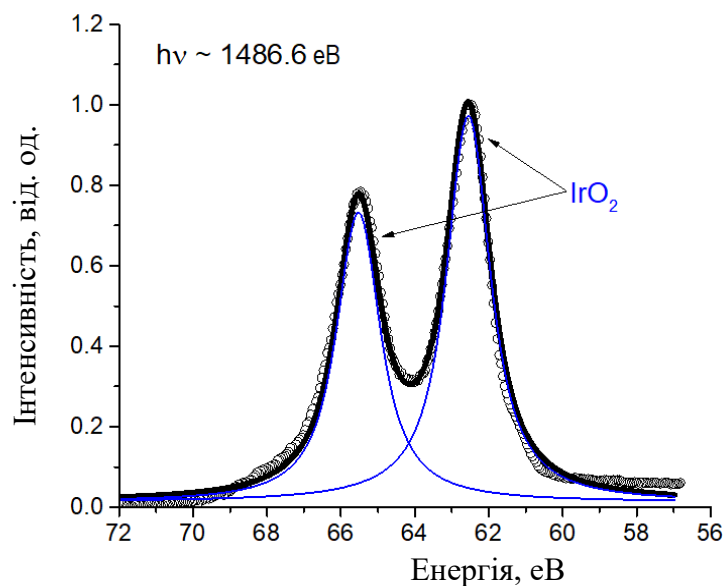
Процедура електрохімічного циклювання складалася з 500 потенційних циклічних діапазонів від 0 В до 1,7 В в тесті ОДЕ при швидкості сканування 50 мВ с<sup>-1</sup> у 0,1 М водному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (останнє сканування фіксувалось при значенні напруги 1,7 В).

Зразки переносили в інертній атмосфері Ar назад до камери х-ФЕС для повторного аналізу після циклювання. Після електрохімічних тестів спектри х-ФЕС показують, що дублет платини Pt 4f у чистому вигляді не змінив початкового положення 71,3 еВ (не показано). З іншого боку, чиста тонка плівка Ir зазнала повного електроокислення до IrO<sub>2</sub>, що супроводжувалося характерним зсувом енергії зв'язку Ir 4f з 61,2 до 62,5 еВ (рис. 5.17, а).

На відміну від чистого Ir, окислення іридію всередині легованої тонкої плівки Pt-Ir було лише частковим; а металевий стан Ir<sup>0</sup> був безсумнівно присутній (див. рис. 5.17 б); Pt дублет залишився у вихідному положенні (71,7 еВ).

Ці результати говорять про те, що неповне окислення Ir під час електрохімічного циклювання, недостатнє для електрохімічної активації, це також може бути причиною нижчої активності РУК у порівнянні з еталонним тонкоплівковим КШ (рис.5.15).

а) Ir методом магнетронного напилення після циклювання



б) PtIr методом магнетронного напилення після циклювання

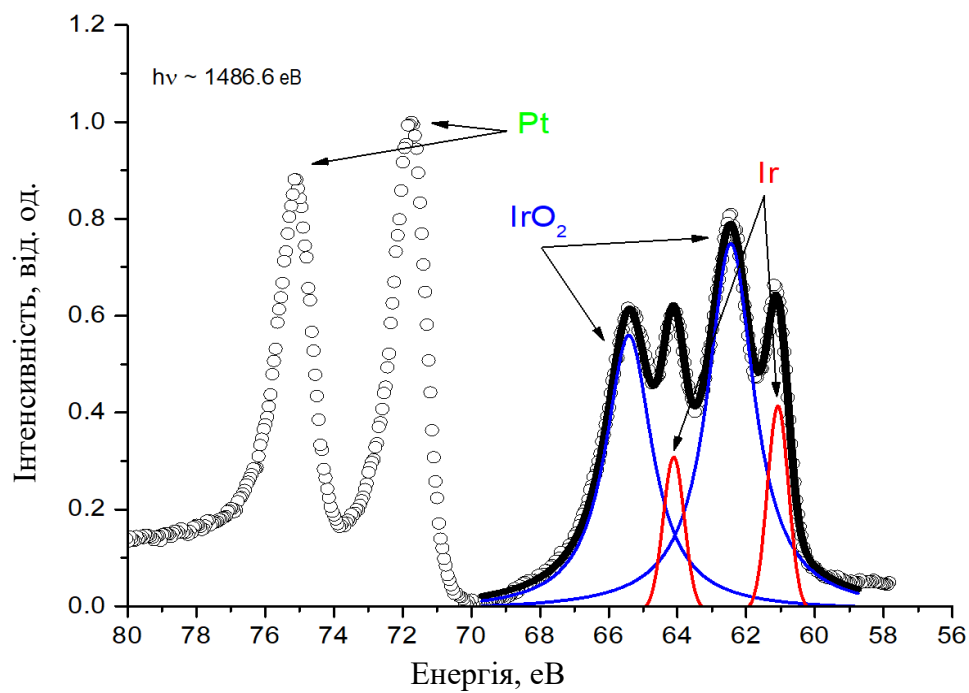


Рисунок 5.17 - Спектри х-ФЕС для дублів Pt 4f та Ir 4f для тонкоплівкових КШ Ir (а) та тонкої плівки Pt-Ir (б) після електрохімічного циклювання

Для того, щоб з'ясувати, що було фактичною причиною неповного окислення Ir в межах сплаву Pt-Ir, було додатково проведено дослідження за допомогою АСМ. Зразки один за одним поміщали у електрохімічну-АСМ комірку, наповнену 0,1 М електролітом  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Зображення  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  були отримані до електрохімічного циклювання, а також після завершення 50, 100, 150, 200 та 400 циклів у діапазоні від 0 В - 1,4 В з ОДЕ зі швидкістю сканування  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Під час експерименту наконечник АСМ був виведений з поверхні, щоб уникнути можливих впливів на електрохімічні процеси. Циклічні вольтамограми Pt-Ir та чистої тонкої плівки Ir зображені на рис. 5.18; відповідні зображення АСМ перед процедурою та після завершення певної кількості циклів показані на рис.5.19.

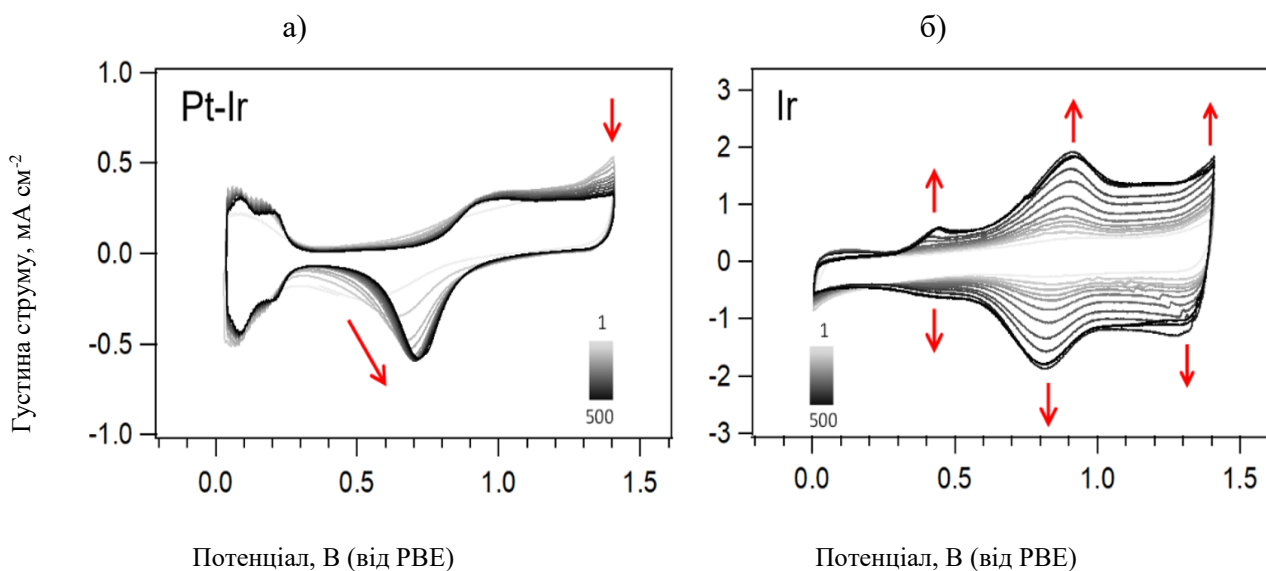


Рисунок 5.18 - Циклічні вольтамперометрія для спільно осадженого тонкоплівкового КШ Pt-Ir (а) та чистої тонкої плівки Ir (б)

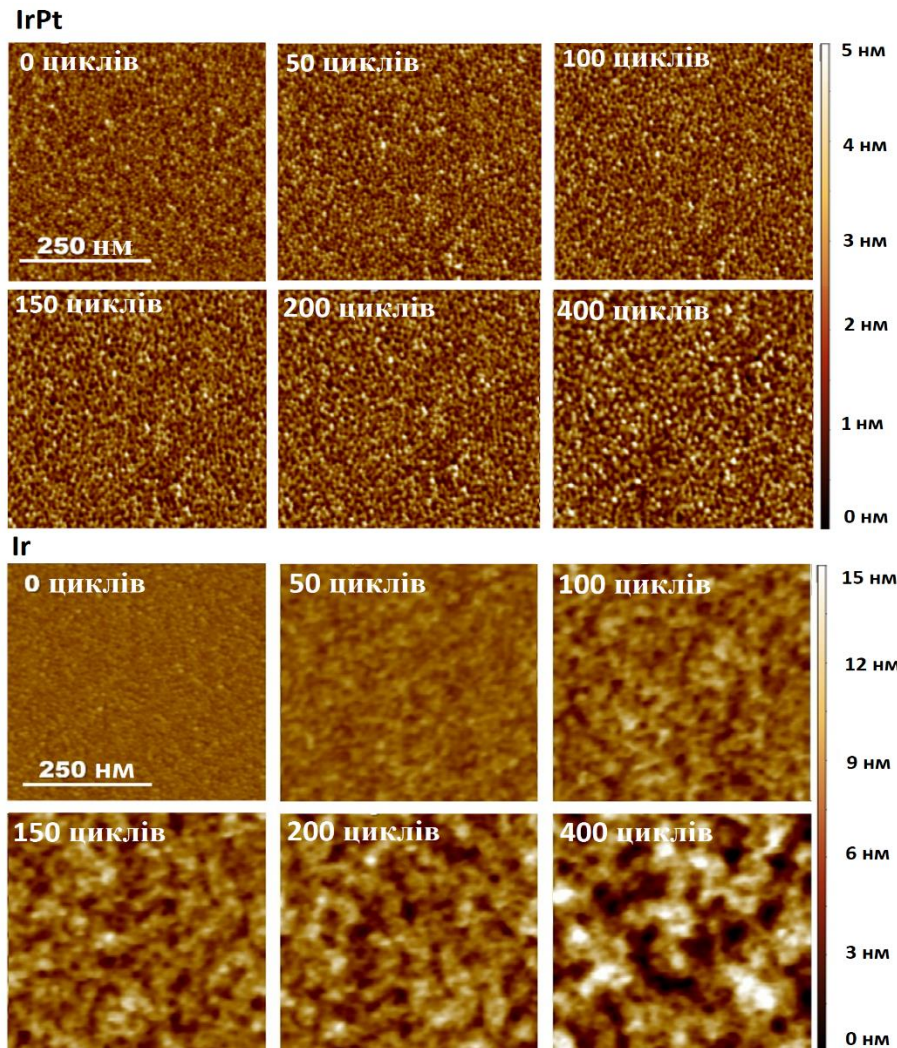


Рисунок 5.19 АСМ зображення 10 нм тонкої плівки Pt-Ir та 10 нм чистої плівки Ir до процедури та після певної кількості електрохімічних циклів у діапазоні 0 V - 1,4 V; всі зображення зроблені з однаковим збільшенням і однаковим контрастом по висоті

Вже після перших початкових циклів, які можна вважати за очищення, циклічна вольтамограма тонкої плівки Pt-Ir була стабілізована і її форма, практично не відрізняється від типової вольтамограми чистої розпиленої тонкої плівки Pt [300]. Можна ідентифікувати деяку адсорбцію / десорбція водню в нижній потенційній області, яка є типовою для металевих матеріалів, таких як Pt.

Початок окислення платини, що відбувається при близько 0,8 В при анодному скануванні, проходить до повного відновлення утворених оксидів з поверненням до металевої Pt при катодному скануванні. Однак не спостерігається зайвих піків, які могли б бути пов'язані з процесом окислення іридію. Насправді, не можна за виглядом цих кривих навіть припустити присутність Ir в цьому каталітичному шарі. Якщо дивитись виключно на саму стабілізовану циклічну вольтамограму (рис. 5.18, а), можна легко припустити, що розпилений тонкий шар містить лише полікристалічну Pt.

Зображення АСМ, які відстежують топографічні зміни тонкої плівки Pt-Ir, демонструють легке огрубіння її поверхні. Це може бути пов'язано з розчиненням і перекиданням матеріалу з більш високими потенціалами на основі вольтамограми, найімовірніше, Pt, що призводить до зростання більших наночастинок за рахунок ефекту дозрівання Оствальда [300, 305, 306].

Циклічні вольтамограми чистого Ir виглядають зовсім інакше (рис. 5.18, б). В анодному скануванні при потенціалах вище 0,45 В починається реверсне окислення Ir, що призводить до утворення компактної плівки оксиду Ir. Однак на відміну від Pt (або Pt-Ir відповідно), коли потенціал при циклюванні багаторазово перевищує значення 1,3 В, Ir також поступово незворотно окислюється [307]. Це можливо пояснити завдяки розширенню вольтамограм (більших струмів) зі збільшенням кількості циклів, де відображається постійне збільшення активної площі утвореного оксиду через механізм обмінний механізм (place-exchange mechanism) [308]. Тому на зображеннях АСМ виявляють значні топографічні зміни поверхні тонкої плівки під час її багаторазового переходу від відновленого до окисленого стану (див. рис. 5.19). Можна спостерігати огрубіння значно вищого ступеня, ніж у випадку з тонкою плівкою Pt-Ir, за рахунок заміни Ir більшим об'ємом матеріалу IrOx [309].

Враховуючи дані х-ФЕС (рис. 5.15, рис. 5.16), аналіз АСМ (рис. 5.19) як для одночасно осадженого КШ Pt-Ir, так і для чистої плівки Ir та відповідних результатів поляризаційних кривих УРПК (рис. 5.12) можна зробити висновок, що при спільному осадженні Pt та Ir або, можливо, після прикладення високого анодного потенціалу, тонка плівка перетворюється в конфігурацію, ядро Ir / оболонка Pt, а не залишається у формі простого однорідного сплаву.

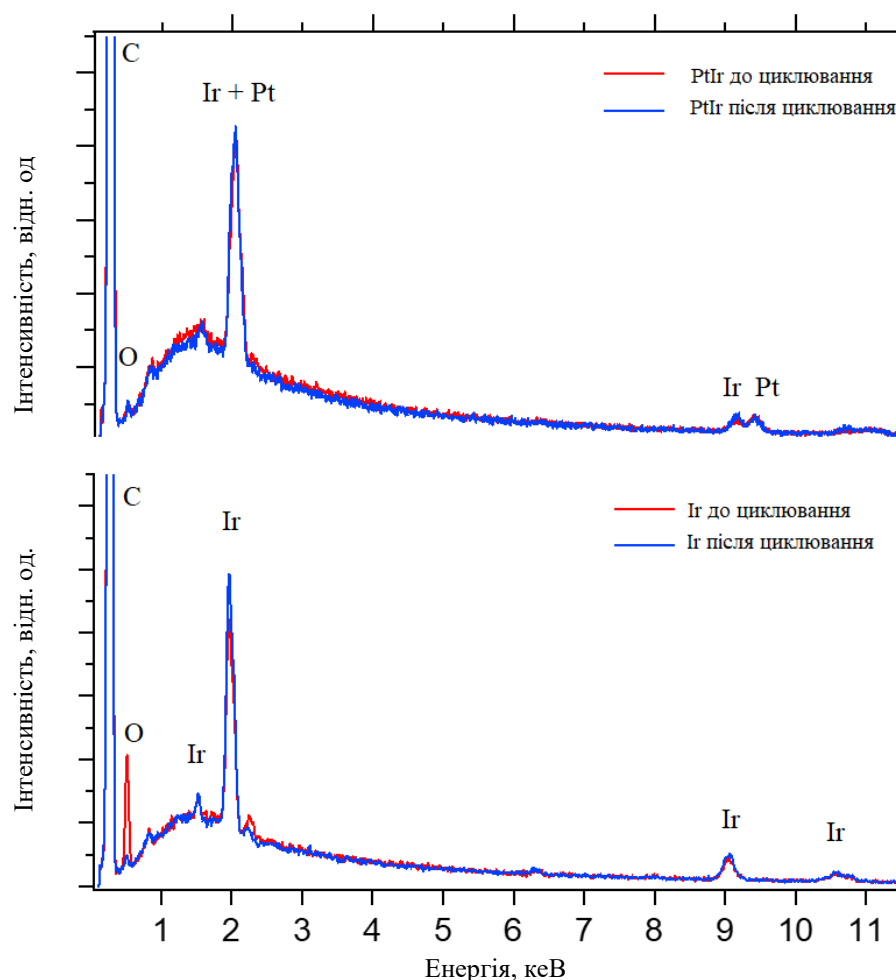


Рисунок 5.20 - Аналіз EDX спільно осадженої методом магнетронного напылення плівки Pt-Ir товщиною 10 нм (верхній графік) та 10 нм чистого Ir (нижній графік) до та після вимірювань циклічної вольтамперометрії



Таким чином, на відміну від чистого Ir [310], Ir в тонкоплівковому КШ, отриманого методом магнетронного напилення Pt-Ir не зазнає повного окислення, необхідного для ефективності анодної напівреакції електролізної ПК з полімерним електролітом, і тому ефективність даного типу каталітичної системи в режимі електролізної ПК виявляється недостатньою.

Хоча, хімічний стан Ir<sup>4+</sup> частково присутній, як визначено з х-ФЕС аналізу, але очевидно, що більша частина об'єму тонкої плівки, включаючи підповерхневу область, містить металевий Ir, який додатково визначається більш об'ємним чутливим аналізом EDX (див. рис. 5.20). Спектри EDX Pt-Ir залишаються відносно незмінними після циклічної вольтамперометрії, тоді як спектри чистої тонкої плівки Ir мають чіткий пік кисню, що пояснюється її окисненням.

### **Висновки до розділу 5**

За допомогою отриманих поляризаційних кривих УРПК, даних х-ФЕС та електрохімічного аналізу встановлено причини кращої реакційної здатності до протікання окисно-відновних реакцій для КШ з рознесеними каталітичними матеріалами. Така структура має вищу кінетику протікання РУК та РОВ. Також виявлено, що під час одночасного осадження Ir та Pt, майже не відбувається окислення Ir до IrO<sub>2</sub>. А зниження питомої потужності такого КШ в режимі перетворення водневого палива на електрику пояснюється зменшенням кількості каталітично активних центрів на КШ для РОВ, та збільшенням резистивності плівки КШ за рахунок збільшення товщини з 50 нм до 100 нм.

Що стосується ефективності процесу електролізу в реверсному напрямку УРПК при значенні 1 А см<sup>2</sup>, то ефективність системи в обох режимах при анодному електроді з тонкоплівковим КШ з рознесеними проміжним шаром каталітичними матеріалами дає ККД 31,8% на відміну від значення ефективності в 34,2% при застосування двох еталонних МК, тобто двох пристроїв. Показник розробленої

структури електрода УРПК із зниженим вмістом благородних металів трохи менший, але при порівнянні сукупної кількості каталітичних матеріалів при двох різних пристроях ПК та електролізної ПК та у випадку УРПК перевага стає очевидною:  $0,698 \text{ мг.см}^{-2}$  для УРПК проти  $1,613 \text{ мг.см}^{-2}$  (сумарно для ПК та електролізної ПК). Крім того, об'єднання електролізера та ПК в один ефективно працюючий пристрій очевидно призведе до значної економії не тільки на матеріалах, але і на загальному обладнанні. Тому, враховуючи представлені результати, безперечно, що подальші дослідження окисно-відновних реакцій та розробки в галузі тонкоплівкових електродів УРПК, із зниженим вмістом каталітичних матеріалів є кроком у правильному напрямку в контексті оптимізації витрат і для широкого застосування у водневій енергетиці, оскільки дана розробка дозволяє отримати ефективне перетворення водневого палива на електрику без втрати реакційної здатності електролізного процесу.

## РОЗДІЛ 6. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПК ТА ЕЛЕКТРОЛІЗНИХ ПК

Використання методу магнетронного напилення тонкоплівкового КШ з чистої Pt та без використання йономеру в електродах ПК з полімерним електролітом, може принести значну перевагу перед звичайними порошковими електродами, оскільки значно менша кількість каталітично активного матеріала дозволяє отримати вищі питомі потужності без втрати стабільності. Дослідження чотирьох різних субстратів з різною структурою та складом у якості носія для тонкоплівкового КШ з суцільної платини проведені в реальних робочих умовах ПК з полімерним електролітом в режимі подачі  $H_2/O_2$  та визначили наступне:

На анодному електроді ПК (РОВ) цей тип тонкоплівкового КШ виявляє свою основну перевагу, тоді як на стороні катода (РВК) він може конкурувати з найсучаснішим порошковим Pt / C матеріалом лише при помірній питомій потужності, що не перевищує  $0,5-0,55 \text{ В см}^{-2}$ . Як для ПК анода, так і катода найкращі результати були отримані для структури  $SeOy - CNx / C + \text{ФЕП}$ . Цей комплексний субстрат разом з тонкоплівковим каталітичним шаром платини дає одне з найвищих значень коефіцієнта використання металу, що коли-небудь повідомлялося для електродів з низьким вмістом Pt. Високодисперсний платиновий каталітично активний матеріал, нанесений на цю структуру МПШ Б, забезпечує стабільну вихідну питому потужність (понад  $1,4 \text{ Вт см}^{-2}$ ), що у порівнянні з сучасними Pt / C каталізаторами, дає суттєвий вииграш на 1-2 порядки при завданні економії благородного матеріалу. Максимальна вихідна потужність була досягнута приблизно з КШ, вміст каталітичного компоненту якого становить  $8-10 \text{ мкг см}^{-2}$  Pt на водневому електроді та  $34-85 \text{ мкг см}^{-2}$  на кисневому електроді. Це пояснюється обмеженням реакційної здатності саме кисневого електроді, тому що кількість активних центрів каталітично-активної платини зменшується при

заповненні пор МПШ більшою кількістю металу. На додаток до високої каталітичної активності, за допомогою прискореного випробування на старіння було підтверджено досить низькою деградацією тонкоплівкових платинових шарів на проміжному шару-носії, що включають проміжний шар нітриду вуглецю. Оптимальне використання платини з лише незначним зниженням абсолютної вихідної питомої потужності було отримано за допомогою надзвичайно низького вмісту Pt на електродах ПК: 1,7-8,5 мкг см<sup>-2</sup> (анод) та 30-50 мкг см<sup>-2</sup> (катод), що значно перевищує величину встановлену Міністерством енергетики США у 125 мкг см<sup>-2</sup> на 2020 рік [131]. На додаток до високої каталітичної активності в робочих умовах ПК, було встановлено низьку деградацію тонкоплівкових електродів з низьким вмістом каталітичного матеріала, що містять CNx. Травлення вуглецю на водневій стороні ПК (майже на 2 порядки менше за інтенсивність, ніж на протилежній стороні) передбачається, що це відбувається через реакцію з проникнення кисню через мембрану. А ПК з МК, що складається із високоефективного анода з наднизьким вмістом платини, мембрани Nafion 212 і стандартного комерційно доступного Pt / C катода (300-400 мкг см<sup>-2</sup> Pt) є стабільними для використання в режимі як H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, так і H<sub>2</sub> / повітря. Вперше проведені тести на довготривалість РОВ в анодних електродах ПК з наднизьким вмістом платини в режимі циклювання 30 хв режим розімкнутого кола та подальше перемиканням на 30-хвилинний період при навантаженні 400 мАсм<sup>-2</sup>, імітуючи жорсткий режим вмикання / вимкнення пристрою на ПК. Розроблені аноди демонструють дуже гарну стабільність і майже не мають незворотної деградації. Однак тонкоплівкові каталітичні шари частково сприйнятливі до затоплення води при високій відносній вологості палива H<sub>2</sub> (поблизу насичення) в масштабах сотень годин, що призводить до поступового занепаду ефективності; надлишок води усувається невеликим збільшенням високодисперсної платини. Тим не менш, було встановлено, що це зворотній процес, таким чином видалення

води з анодного відділення відновлює первісну ефективність ПК. Якщо забезпечується більш низька вологість палива, навіть система з нижчим вмістом Pt на аноді ( $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$ ) може забезпечити відмінну довгострокову стабільність при втратах робочої напруги ПК  $< 10 \text{ мкВ год}^{-1}$  при статичному режимі постійного струму  $0,4 \text{ А см}^{-2}$  або  $< 50 \text{ мкВ год}^{-1}$  в режимі ввімкнення / вимкнення з 10% відносною вологістю. Наскільки нам відомо, вперше було повідомлено про таку високу стабільність анодного електроду паливної комірки для реакції окислення водню, з ваговим вмістом благородного металу в структурі водневого електрода в декілька мікрограмів на  $\text{см}^2$ .

Для зменшення кількісного вмісту благородного металу на кисневому електроді, КШ «об'ємної» Pt було замінено на розроблений Pt-C композит, який має більшу кількість каталітично активних центрів, при цьому дисперсія каталітичного матеріала суттєво покращується за рахунок шорсткості. Отриманий композит характеризується одним з найвищих значень коефіцієнта масової активності  $1967 \text{ mA} \cdot \text{мгPt}^{-1}$ , додаток А. В реальних тестах ПК з полімерним електролітом такий електрод дозволив отримати комерційну потужність в  $0,95 \text{ Вт}$  за умови підвищеного тиску всередині комірки. Результати перевірено в довготривалих тестах в реальних умовах ПК, про що зазвичай замовчують при дослідженнях зниженого кількісного вмісту благородних металів в електродах ПК.

Можна зробити висновок, що магнетронне напилення є точним, чистим і добре налаштованим методом приготування досить однорідних і високоефективних без йономерних КШ для ПК з полімерним електролітом з кількісним вмістом металевого матеріала в широкому діапазоні, що охоплює від одиниць до сотень  $\text{мкг Pt см}^{-2}$ . У випадку використання чистої платини, стабільність вискодисперсного каталітично-активного матеріала з вмістом платини  $0,85-10 \text{ мкг см}^{-2}$  в анодних електродах ПК досягається присутністю  $\text{CeOx}$ ,

додаток Б. При формуванні каталітичного шару на високорозвиненій поверхні методом магнетронного напилення рекомендується не використовувати метод гарячого пресування, який традиційно застосовується в комерційно-доступних електродах ПК з полімерним електролітом.

Для електролізної ПК було розроблено метод утворення структури КШ із зниженим вмістом каталітично-активного іридію для застосування в анодних електродах електролізних ПК, який полягає у розташуванні тонкоплівкового КШ на проміжному шарі, який дотикається до протон-обмінної мембрани. На відміну від більш традиційних підходів формування структури електродів ПК (електролізних ПК), наш підтримуючий матеріал, складався виключно з електропровідних наночастинок TiC та йономеру Nafion®, без каталітично-активного компонента. Тонкоплівковий КШ наносився на поверхню підтримуючого шару лише після його перенесення на мембрану методом гарячого пресування, утворюючи локалізовану трифазну межу для ефективного протікання анодної реакції.

Було виявлено, що оптимальні параметри шару-носія відповідають кількісному вмісту 0,1 мг см<sup>-2</sup>, та 15 мас.% йономеру Nafion® відносно маси наночастинок TiC.

Використання методу магнетронного напилення дозволило покрити поверхню оптимізованого підтримуючого шару тонким шаром Ir з досить низьким вмістом каталітичного матеріала. Ми отримали високі показники ефективності протікання процесу електролізу, враховуючи кількісний вміст каталітичного іридію: 1275 мАсм<sup>-2</sup> при 1,8 В (35 нм Ir, тобто ~ 80 мкг см<sup>-2</sup>), 1415 мА см<sup>-2</sup> при 1,8 В (70 нм Ir, тобто ~ 160 мкг см<sup>-2</sup>) і 1470 мА см<sup>-2</sup> при 1,8 В (105 нм Ir, тобто ~ 240 мкг см<sup>-2</sup>).

Тест на прискорене старіння виявив достатню корозійну стійкість шару-носія. Хоча було визначено помітне окислення TiC при фотоелектронних методах

спектроскопії з різною чутливістю (глибина шару), яке було виявило переважно в поверхневих областях, проте електропровідний стан TiC був присутній в достатній мірі. Визначальним висновком є майже рівнозначні питомі потужності електролізної ПК з огляду на незначну кількість використаного Ir, у порівнянні із середніми показниками найсучасніших порошкових КШ із значно більшим вмістом благородних металів. З отриманих результатів ефективності процесу елетролізу на анодному електроді із зниженим вмістом каталітично-активного матеріала, та простоти формування відповідної структури електрода та враховуючи широку промислову доступність та економічну ефективність методу магнетронного напилення, можна зробити висновок, що застосування вищезазначеного альтернативного методу підготовки КШ може допомогти у просуванні та комерціалізації технології електролізних ПК.

Важливим висновком стала градієнтна поведінка РУК на анодному електроді, коли наявність КШ в примембранній області не гарантує протікання електролізної напівреакції. До основних положень можна віднести наступні:

- Тонка плівка Ir була напилена на підтримуючий шар на основі TiC, одержаним гарячим пресуванням на анодній стороні електролізної ПК.
- Було виявлено, що ідеальне співвідношення матеріалу на основі TiC становить  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$  при 15 мас.% йономеру.
- Підтверджено, що шар на основі TiC, здатний протистояти високим анодним потенціалам.
- Досліджено кількісний вміст іридієвих електрокаталізаторів в межах  $\sim 80 \text{ мкг см}^{-2}$ ,  $\sim 160 \text{ мкг см}^{-2}$  і  $\sim 240 \text{ мкг см}^{-2}$ , що у 8-25 разів менше за комерційні аналоги, а одержані потужності та ефективність можуть конкурувати із найсучаснішими каталітично-активними матеріалами

Одержані результати дозволили розробку електродів реверсної ПК. В останній частині роботи було представлено два різних підходи до підготовки

тонкоплівкових двофункціональних каталізаторів для анодного електроду УРПК, що відповідає за протікання РУК та РОВ, що відрізняються за структурою та розміщенням тонкоплівкових шарів Pt та Ir відносно підтримуючого шару на основі TiC за рахунок формування одночасним напиленням та покрокове напилення на цей проміжний шар.

Підсумуємо: методологія дослідження та структурна оптимізація кожного з електродів (процесів) паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом з мінімально-необхідним вмістом благородних металів дозволяють пришвидшити впровадження технології з використання водневого палива (додатки В-Г). Отримані дані для процесів МПК, ПК, електролізної ПК з полімерним електролітом за створеної методики одночасної реєстрації продуктів ПК та електролізної ПК методом мас-спектрометрії та електричних характеристик гальваностатичним чи потенціодинамічними методами за умов високої питомої потужності ПК та низько енергетичного процесу електролізу дозволяють визначити структуру та хімічний склад електродів УРПК з мінімально-необхідним вмістом благородних металів, чи визначити мінімально-необхідну трифазну межу при електрохімічному перетворенні палива (водню, вуглеводню, тощо...) на воду. Методологія досліджень може бути використана для пошуку нових матеріалів при конверсії CO, CO<sub>2</sub> на паливо.

Одержані результати будуть використані у процесах електрохімічного перетворення, фізиці поверхні, при дослідженнях окисно-відновних реакції, розробці та впровадженні систем на ПК. Використані в роботі методи оптимізації структури електродів ПК та електролізної ПК будуть застосовані для широкого впровадження паливних комірок та електролізерів протон-провідного типу, для пошуку і оптимізації матеріалів каталітичних матеріалів інших типів паливних комірок, таких як високотемпературні ПК з полімерним електролітом, керамічні ПК та керамічні електролізні ПК, додаток В-Г.



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі обґрунтовано та представлено нове вирішення важливої науково-прикладної проблеми зменшення кількісного вмісту благородних металів в паливних комірках з полімерним електролітом, яке базується на результатах комплексних досліджень структури, хімічного складу, каталітичних та електрохімічних властивостей наноматеріалів P, Pt-C, Pt-CeO<sub>x</sub>, Pt-Ir методом магнетронного напилення та структурної оптимізації електродів ПК та реверсної ПК з використанням нових матеріалів. Визначено вплив фазового стану палива ПК та електролізної ПК, МПК з полімерним електролітом за умов робочої температури 20-100 °С. Достовірність отриманих результатів забезпечена значним об'ємом дослідних даних, які були отримані на широкому переліку матеріалів з використанням сучасних методів дослідження.

1. Розроблено методику аналізу швидкості процесів ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом від вмісту благородних металів, яка базується на одночасній реєстрації продуктів електрохімічного перетворення за допомогою мас-спектрометрії та електричних характеристик, що дозволяє визначити структурні аспекти щодо оптимізації та зменшення кількості активної речовини. Отриманий метод аналізу дозволяє визначати вплив водень-вмісного палива на ефективність, стабільність ПК та вплив домішок на перебіг реакції за умов перетворення палива. За мас-спектрометричними дослідженнями корозії анодного та катодного електродів паливної комірки, визначено більшу стійкість матеріалу Pt-CN<sub>x</sub> до перенапруги комірки. Вперше визначено, що аморфний вуглець у структурі анодного електроду паливної комірки виявляється схильним до корозії навіть в робочому діапазоні паливної комірки 0,5 -1В.

2. Визначено мінімальні кількості платини для високоефективної роботи паливної комірки за рахунок впровадження модифікованої поверхні методом

магнетронного напилення та оптимізації структури електродів ПК з полімерним електролітом. Результатом дослідження електродів ПК з критично-низької кількості платини (від  $0,85 \text{ мкг см}^{-2}$ ) на ефективність процесів ПК систематизовано використання низькоплатинових каталізаторів для водневої протон-провідної ПК з полімерним електролітом. Вміст платини становить  $1 - 50 \text{ мкг см}^{-2}$  замість  $400 - 2000 \text{ мкг см}^{-2}$ . Стабільність високодисперсного платинового матеріала ( $0,85-10 \text{ мкг см}^{-2}$ ) в анодних електродах ПК досягається присутністю  $\text{CeOx}$ . При формуванні каталітичного шару на високорозвиненій поверхні методом магнетронного напилення рекомендується не використовувати метод гарячого пресування, який традиційно застосовується в комерційно-доступних електродах ПК з полімерним електролітом.

3. При розробленні структури електроду ПК з полімерним електролітом вперше отримано стабільний анод протон-провідної паливної комірки з вмістом платини  $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$  з підтвердженням довготривалих тестів протягом 2000 годин безперервної роботи. Висока дисперсність каталітично-активного платинового матеріала забезпечується напиленням еквівалентної плівки в  $1 \text{ нм}$  платини на високо – розвинену поверхню  $\text{CeOx-CNx} / \text{C+ФЕП}$ , а стабілізація анодних процесів ПК з полімерним електролітом на каталітично-активній платині забезпечується оксидом церію та вуглецем легованим азотом, коли присутність кисневих вакансій в оксиді церію запобігає скупченню частинок каталітичного матеріала та їх відриву з підтримуючого шару.

4. За результатами структурних досліджень катодного електроду ПК розроблено високоефективний поруватий матеріал високої каталітичної активності з низьким вмістом платини на основі Pt та C. Це дозволило визначити мінімальну кількість каталітично активної платини для катодного електрода ПК з полімерним електролітом, яка складає  $6,8 \text{ мкг см}^{-2}$ . Цей композит має вищий

потенціал до корозії (до 2.5В) у порівнянні з відомими та найвищий коефіцієнт масової активності  $1967 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , що підтверджено в реальних умовах паливної комірки та довготривалих тестах реакційної здатності відновлення кисню. Оптимізовано методи утворення каталітичного шару електродів паливної комірки для промислового нанесення.

5. За результатом досліджень впливу оксиду церію на стабільність критично низької кількості каталізатора платини на ефективність паливної комірки розроблено інверсний каталізатор  $\text{CeO}_x - \text{Pt}$  для отримання водню з реакції прямої оксидації метанолу без утворення CO в діапазоні температур до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  з селективністю 100% реакції часткової оксидації метанолу в діапазоні температур  $350\text{-}550\text{K}$  в системі  $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ , за вищих температур відбувається поступовий перехід на конкуруючі реакції, зберігаючи рівень побічного продукту CO нижче 1%.

6. З досліджень впливу фазового стану палива та його концентрації на анодні процеси метанольної паливної комірки визначено перевагу газового стану палива над водним розчином метанолу. В системі каталітично активного матеріала Pt-Ru залучення Ru знижує реакційну здатність окиснення метанолу до водню та  $\text{CO}_2$  вдвічі. Стабільність протікання прямої реакції окислення метанолу з газовою подачею палива реєстрували протягом 300 годин тривалого тесту на каталітично активній платині без залучення додаткового металу рутенію, ККД системи МПК становить 31%. Повна конверсія палива відбувається при концентрації нижче 4-6 моль, перевищення цього значення призводить до взаємодії надлишку палива з проміжними сполуками окислення метанолу та утворенню побічних продуктів реакції таких як метилформат та диметоксиметан. Останнє дозволяє використовувати різні концентрації палива без шкоди для матеріалу каталізатора та втрати питомої потужності метанолової паливної комірки.

7. Вперше розроблено структуру каталітичного шару анодного електрода електролізної ПК з полімерним електролітом з низьким вмістом Ir (в 15-20 раз менший вміст за традиційні) за допомогою додаткового шару з TiC. Визначено вплив градієнту концентрації каталітичних центрів на утворення кисню на анодному електроді електролізної ПК з полімерним електролітом, який полягає у відсутності реакційної здатності примембранного розташування каталітично-активного матеріала, що може бути використано виробниками при розробленні каталітичного шару аноду для зменшення кількості каталізатора іридію в існуючих технологіях створення електродів електролізера.

8. За результатами оптимізація структури електродів та розробки нових каталітично-активних матеріалів ПК та електролізної ПК реалізовано структуру Pt-TiC-Ir із зниженим вмістом благородних металів для електродів УРПК, в якій процеси в режимі електролізера (швидкість утворення кисню) ефективніші в 1,5 рази порівняно з відомими каталітичними системами УРПК, без зниження реакційної здатності окиснення водню в режимі ПК з полімерним електролітом.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] P. Xiong, X. Peng, Z. Taie, J. Liu, Y. Zhang, X. Peng, Y. N. Regmi, J. C. Fornaciari, C. Capuano, D. Binny, N. N. Kariuki, D. J. Myers, M. C. Scott, A. Z. Webe and N. Danilovic, “Hierarchical Electrode Design of Highly Efficient and Stable Unitized Regenerative Fuel Cells (URFCs) for Long-term Energy Storage,” *Energy Environmental Science*, vol. 13, pp. 4872-4881, 2020.
- [2] C. Zou, Z. Caineng, Z. Qun, Z. Guosheng and X. Bo, “Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era,” *Natural Gas Industry B*, vol. 3, pp. 1-11, 2016.
- [3] P.E.V. de Miranda, *Hydrogen Energy: Sustainable and Perennial*. Science and engineering of Hydrogen-based energy technologies, Elsevier, 2019.
- [4] Earth observatory. NASA 2020 / Airborne Nitrogen Dioxide Plummets Over China <https://earthobservatory.nasa.gov/images/146362/airborne-nitrogen-dioxide-plummets-over-china> Accessed 3 March 2021
- [5] Hydrogen Council 2017. Hydrogen Scaling Up e A Sustainable Pathway for the Global Energy Transition.  
[http://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scalingup\\_Hydrogen-Council\\_2017.compressed.pdf](http://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scalingup_Hydrogen-Council_2017.compressed.pdf). Accessed June 2018
- [6] Fuel Cell Today. Water Electrolysis & Renewable Energy Systems. – 2018.
- [7] A. Kadier, M.S. Kalil, A. Mohamed, H. A. Hasan, P. Abdeshahian, T. Fooladi and A. Hamid, “Microbial electrolysis cells (MECs) as innovative technology for sustainable hydrogen production: fundamentals and perspective applications,” in *Hydrogen Production Technologies*, pp. 407-470, 2017.
- [8] J. M. Regan and H. Yan, “Bioelectrochemical systems for indirect biohydrogen production,” in *Microbial BioEnergy: Hydrogen Production*, pp. 225-233, 2014.

- [9] E. Deville, A. Prinzhofer, “The origin of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-rich natural gas seepages in ophiolitic context: a major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia,” *Chemical Geology*, vol. 440, pp. 139-147, 2016.
- [10] N. Larin, V. Zgonnik, S. Rodina, E. Deville, A. Prinzhofer and V.N. Larin, “Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European craton in Russia,” *Natural Resources Research*, vol. 24, no. 3, pp. 369-383, 2015.
- [11] P.E.V. de Miranda, E.S. Carreira, U.A. Icardi and G.S. Nunes, “Brazilian hybrid electric hydrogen fuel cell bus: improved on-board energy management system,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 13949-13959, 2017.
- [12] S. Kawamura, Japan Country Up-date *at the IPHE Steering Committee Meeting*, The Hague, Netherlands, November 21, 2017.
- [13] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov and T. F. Jaramillo, “Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design,” *Science*, vol. 355, no. 6321, pp. eaad4998, 2017.
- [14] P. Vanýsek, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2011.
- [15] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich and Y. Shao-Horn, “Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis,” *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 5, pp. 1404-1427, 2015.
- [16] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, “Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, no. 1, pp. 9-35, 2005.

- [17] W. T. Hong, K. A. Stoerzinger, Y.-L. Lee, L. Giordano, A. Grimaud, A. M. Johnson, J. Hwang, E. J. Crumlin, W. Yang and Y. Shao-Horn, "Charge-transfer-energy-dependent oxygen evolution reaction mechanisms for perovskite oxides," *Energy and Environmental Science*, vol. 10, pp. 2190-2200, 2017.
- [18] F. Calle-Vallejo, J. Tymoczko, V. Colic, Q. H. Vu, M. D. Pohl, K. Morgenstern, D. Loffreda, P. Sautet, W. Schuhmann and A. S. Bandarenka, "Finding optimal surface sites on heterogeneous catalysts by counting nearest neighbors," *Science*, vol. 350, pp. 185-190, 2015.
- [19] M. Escudero-Escribano, P. Malacrida, M. H. Hansen, U. G. Vej-Hansen, A. Velázquez-Palenzuela, V. Tripkovic, J. Schiøtz, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens and I. Chorkendorff, "Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction," *Science*, vol. 352, pp. 73-76, 2016.
- [20] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. L. Xin, J. D. Snyder, D. Li, J. A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. L. More, Y. Li, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, P. Yang and V. R. Stamenkovic, "Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces," *Science*, vol. 343, pp. 1339-1343, 2014.
- [21] M. Li, Z. Zhao, T. Cheng, A. Fortunelli, C.-Y. Chen, R. Yu, Q. Zhang, L. Gu, B. V. Merinov, Z. Lin, E. Zhu, T. Yu, Q. Jia, J. Guo, L. Zhang, W. A. Goddard, Y. Huang and X. Duan, "Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction," *Science*, vol. 354, pp. 1414-1419, 2016.
- [22] D.-Y. Kuo, J. K. Kawasaki, J. N. Nelson, J. Kloppenburg, G. Hautier, K. M. Shen, D. G. Schlom and J. Suntivich, "Influence of Surface Adsorption on the Oxygen Evolution Reaction on IrO<sub>2</sub>(110)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 3473-3479, 2017.
- [23] K. D. Jensen, J. Tymoczko, J. Rossmeisl, A. S. Bandarenka, I. Chorkendorff, M. Escudero-Escribano and I. E. L. Stephens, "Elucidation of the Oxygen Reduction

Volcano in Alkaline Media using a Copper-Platinum(111) Alloy,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, pp. 2800-2805, 2018.

[24] J. G. Chen, C. W. Jones, S. Linic and V. R. Stamenkovic, “Best Practices in Pursuit of Topics in Heterogeneous Electrocatalysis,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 9, pp. 6392-6393, 2017.

[25] M. B. Stevens, L. J. Enman, A. S. Batchellor, M. R. Cosby, A. E. Vise, C. D. M. Trang and S. W. Boettcher, “Measurement Techniques for the Study of Thin Film Heterogeneous Water Oxidation Electrocatalysts,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1, pp.120-140, 2017.

[26] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, “Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, pp. 4347-4357, 2015.

[27] K. A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn, “Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics,” *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 10, pp. 6021-6031, 2015.

[28] J. Scholz, M. Risch, K. A. Stoerzinger, G. Wartner, Y. Shao-Horn, C. Jooss, “Rotating Ring–Disk Electrode Study of Oxygen Evolution at a Perovskite Surface: Correlating Activity to Manganese Concentration,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 49, pp. 27746-27756, 2016.

[29] M. Inaba, A. W. Jensen, G. W. Sievers, M. Escudero-Escribano, A. Zana and M. Arenz, “Benchmarking high surface area electrocatalysts in a gas diffusion electrode: measurement of oxygen reduction activities under realistic conditions,” *Energy and Environmental Science*, vol. 11, no. 4, pp. 988-994, 2018.

[30] S. Watzele, Y. Liang and A. S. Bandarenka, “Intrinsic Activity of Some Oxygen and Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts under Industrially Relevant Conditions,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 8, 2018.



- [31] M. P. Browne and A. Mills, "Determining the importance of the electrode support and fabrication method during the initial screening process of an active catalyst for the oxygen evolution reaction," *The Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 29, pp. 14162-14169, 2018.
- [32] S. Geiger, O. Kasian, A. M. Mingers, S. S. Nicley, K. Haenen, K. J. J. Mayrhofer and S. Cherevko, "Catalyst Stability Benchmarking for the Oxygen Evolution Reaction: The Importance of Backing Electrode Material and Dissolution in Accelerated Aging Studies," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 21, pp. 4140-4143, 2017.
- [33] S. M. Alia and B. S. Pivovar, "Evaluating Hydrogen Evolution and Oxidation in Alkaline Media to Establish Baselines," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, pp. F441, 2018.
- [34] P. Zhang, B. B. Xiao, X. L. Hou, Y. F. Zhu and Q. Jiang, "Layered SiC Sheets: A Potential Catalyst for Oxygen Reduction Reaction," *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 3821, 2014.
- [35] M. Bernt and H. A. Gasteiger, "Influence of Ionomer Content in IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Electrodes on PEM Water Electrolyzer Performance," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, pp. F3179, 2016.
- [36] J. A. Keith, G. Jerkiewicz and T. Jacob, "Theoretical Investigations of the Oxygen Reduction Reaction on Pt(111)," *Chemphyschem*, vol. 11, no. 13, pp. 2779-2794, 2010.
- [37] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.J. Choi and J.B. Baek, "Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 11, 2015.
- [38] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, "Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials," *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 8, pp. 1765-1772, 2012.

- [39] Y. F. Li, M. Li, L.Q. Jiang, L. Lin, L. L. Cui, X. Q. He, “Advanced oxygen reduction reaction catalyst based on nitrogen and sulfur co-doped graphene in alkaline medium,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 42, pp. 23196-23205, 2014.
- [40] R. A. Sidik, A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru and B. N. Popov, “O<sub>2</sub> Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 4, pp. 1787-1793, 2006.
- [41] K.P. Gong, F. Du, Z.H. Xia, M. Durstock and L.M. Dai, “Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction,” *Science*, vol. 323, no. 5915, pp. 760-764, 2009.
- [42] L. J. Yang, S. J. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Z. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma and Z. Hu, “Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 31, pp. 7132-7135, 2011.
- [43] C.H. Lee, B. Jun and S.U. Lee, “Theoretical evaluation of the structure–activity relationship in graphene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reactions,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 43, pp. 27033-27039, 2017.
- [44] S.S. Shinde, C.H. Lee, J.Y. Yu, D.H. Kim, S.U. Lee and J.H. Lee, “Hierarchically Designed 3D Holey C<sub>2</sub>N Aerogels as Bifunctional Oxygen Electrodes for Flexible and Rechargeable Zn-Air Batteries,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 1, pp. 596-608, 2018.
- [45] C.H. Lee, B. Jun and S.U. Lee, “Metal-Free Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reaction Bifunctional Electrocatalyst in Alkaline Media: From Mechanisms to Structure–Catalytic Activity Relationship,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 4973-4980, 2018.
- [46] C. H. Lee and S. U. Lee, “Theoretical Basis of Electrocatalysis,” in *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design*, A. Ray, Eds. IntachOpen, 2018.

- [47] J.K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov and U. Stimming, "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. J23-J26, 2005.
- [48] C. Wei, R. R. Rao, J. Peng, B. Huang, I. E. L. Stephens, M. Risch, Z. J. Xu, and Y. Shao-Horn, "Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31, pp. 1806296, 2019.
- [49] J. H. Lee, G. Doo, S. H. Kwon, S. Choi, H. Kim and S. G. Lee, "Dispersion-Solvent Control of Ionomer Aggregation in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell," *Scientific reports*, vol. 8, pp. 10739, 2018.
- [50] K. S. Dishari and M. A. Hickner, "Antiplasticization and Water Uptake of Nafion Thin Films," *ACS Macro Letters*, vol. 1, no. 2, pp. 291-295, 2012.
- [51] G. C. Abuin, C. M. Fuertes, and H. R. Corti, "Substrate effect on the swelling and water sorption of Nafion nanomembranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 428, pp. 507-515, 2013.
- [52] D. K. Paul, R. McCreery, K. Karan, "Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 14, pp. F1395-F1402, 2014.
- [53] P. Choi, N. H. Jalani, and R. Datta, "Thermodynamics and Proton Transport in Nafion: II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 3, pp. E123, 2005.
- [54] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr and M. Schuster, "Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4637-4678, 2004.
- [55] P. Sapkota, C. Boyer, R. Dutta, C. Cazorla and A. Zinsou, "Planar polymer electrolyte membrane fuel cells: powering portable devices from hydrogen," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 4, pp. 439-468, 2020.

- [56] H. Knözinger and K. Kochloefl, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edn., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany, vol. 17, 2002.
- [57] A. A. Balandin, "Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis," *Advanced Catalysis*, vol. 19, pp. 1-210, 1969.
- [58] A. A. Balandin, "Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reaktionen. Multipletthypothese. Modell der Dehydrierungskatalyse," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 2B, pp. 289, 1929.
- [59] C. Damourand and M .Benne, "A novel non-linear model-based control strategy to improve PEMFC water management – The flatness-based approach," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no 5, pp. 2371-2376, 2015.
- [60] A. Elshkaki, "Ananalysis of future platinum resources, emissions and waste streams using a system dynamic model of its interntional and non-interntional flows and stocks," *Resources Policy*, vol. 38, pp. 241-251, 2013.
- [61] L. Wang, Wan X., S. Liu, L. Xu and J. Shui, "Fe-N-C catalystsfor PEMFC: Progress towards the commercial application under DOE reference," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 38, pp. 77-87, 2019.
- [62] W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm and H. Yokokawa, "Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications," Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [63] S.M. Unni, V.M. Dhavale, V.K. Pillai and S. Kurungot, "High Pt utilization electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells by dispersing Pt particles formed by a preprecipitation method on carbon "polished" with polypyrrole," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 14654-14661, 2010.
- [64] J. Huang, Z. Li and J.B. Zhang, "Review of characterization and modeling of polymer electrolyte fuel cell catalyst layer: the blessing and curse of ionomer," *Front Energy*, vol. 11, pp. 334-364, 2017.

- [65] M.H. Shao, A. Peles and K. Shoemaker, "Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity" *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3714-3719, 2011.
- [66] M. S. Mamat, S. A. Grigoriev, K. A. Dzhus, D. M. Grant and G.S. Walker, "The performance and degradation of Pt electrocatalysts on novel carbon carriers for PEMFC applications." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp.7580-7587, 2010.
- [67] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 130, pp.61-76, 2004.
- [68] D. Bokach, S. ten Hoopen, N. Muthuswamy, M. Buan and M. Ronning, "Nitrogen-doped carbon nanofiber catalyst for ORR in PEM fuel cell stack: performance, durability and market application aspects," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 17616-17630, 2016.
- [69] I. Khalakhan, R. Fiala, J. Lavkova, P. Kus, A. Ostroverkh, M. Václavů, M. Vorokhta, I. Matolínová and V. Matolín, "Candle soot as efficient support for proton exchange membrane fuel cell catalyst," *Fuel Cells*, vol. 16, no. 5, pp. 652-655, 2016.
- [70] A. Khan, B. K. Nath and J. Chutia, "Nanopillar structured Platinum with enhanced catalytic utilization for electrochemical reactions in PEMFC," *Electrochimical Acta*, vol. 146, pp. 171-177, 2014.
- [71] D. Gruber, N. Ponath, J. Muller, F. Lindstaedt, "Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 150. pp. 67-72, 2005.
- [72] M. S. Saha, A. F. Gulla, R. J. Allen and S. Mukerjee, "High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp/ 4680-4692, 2006.
- [73] J. F. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. J. Wang, J. J. Zhang, J. Shen, S. Wu and W. Merida, "A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies," *Journal of Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 104-119, 2008.

- [74] S. Shukla, K. Domican, K. Karan, S. Bhattacharjee and M. Secanell, "Analysis of low platinum loading thin polymer electrolyte fuel cell electrodes prepared by inkjet printing," *Electrochimica Acta*, vol. 156, pp. 289-300, 2015.
- [75] G. S. Tasic, S. S. Miljanic, M. M. Kaninski, D. P. Saponjic and V.M. Nikolic, "Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 2097-2100, 2009.
- [76] J. T. Zhang, L. T. Qu, G. Q. Shi, J. Y. Liu, J. F. Chen and L. N. Dai, "P-codoped carbon networks as efficient metal-free bifunctional catalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, pp. 2230-2234, 2016.
- [77] N. Ruiz, A. R. Pierna, J. Barroso and M. Sanchez, "Low Pt loading amorphous alloys applied as anodes and the effect of different proton exchange membranes for PEMFCS," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 16269-16275, 2013.
- [78] Y. Lykhach, A. Bruix, S. Fabris, V. Potin, I. Matolinova and V. Matolin, "Oxide-based nanomaterials for fuel cell catalysis: the interplay between supported single Pt atoms and particles," *Catalysis Science and Technology*, vol. 7, pp. 4315-4345, 2017.
- [79] M. K. Min, J. H. Cho, K. W. Cho and H. Kim, "Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 4211-4217, 2000.
- [80] A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi and K. Tammeveski, "Electrochemical reduction of oxygen on thinfilm Pt electrodes in acid solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 5873-5880, 2008.
- [81] H. Brune, "Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation," *Surface Science Reports*, vol. 31, pp. 121-229, 1998.
- [82] A.C. Chen and P. Holt-Hindle, "Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applicationsvol," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 6, pp. 3767-3804, 2010.

- [83] D. R. Ou, T. Mori, K. Fugane, H. Togasaki, F. Ye and J. Drennan, "Stability of ceria supports in Pt-CeO<sub>x</sub>/C catalysts," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 19239-19245, 2011.
- [84] M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus and S. Gottesfeld, "Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 2872-2877, 1993.
- [84] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasche, J. Herranz and H. A. Gasteiger, "New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism," *Energy and Environmental Science*, vol. 7, pp. 2255-2260, 2014.
- [85] M. H. Shao, Q. W. Chang, J. P. Dodelet and R. Chenitz, "Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Chemical Reviews*, vol. 116, pp. 3594-3657, 2016.
- [86] X. Leimin, L. Shijun, Y. Lijun and L. Zhenxing, "Investigation of a novel catalyst coated membrane method to prepare low platinum-loading membrane electrode assemblies for PEMFCs," *Fuel Cells*, vol. 9, pp. 101-105, 2009.
- [87] A. D. Taylor, E. Y. Kim, V. P. Humes, J. Kizuka and L.T. Thompson, "Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 101-106, 2007.
- [88] A. T. Haug, R. E. White, J. W. Weidner, W. Huang, S. Shi, T. Stoner and N. Rana, "Increasing proton exchange membrane fuel cell catalyst effectiveness through sputter deposition," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A280-A287, 2002.
- [89] A. Brouzgou, S. Q. Song and P. Tsiakaras, "Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: current status, challenges and prospects," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 127, pp. 371-388, 2012.
- [90] S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P. L. Garcia-Ybarra and J. L. Castillo, "Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method," *Journal of Power Sources*, vol. 229, pp. 179-184, 2013.

- [91] M. S. Cogenli, S. Mukerjee and A.B. Yurtcan, "Membrane electrode assembly with ultra low platinum loading for cathode electrode of PEM fuel cell by using sputter deposition," *Fuel Cells*, vol. 15, pp. 288-297, 2015.
- [92] S. Cuynet, A. Caillard, T. Lecas, J. Bigarre, P. Buvat, P. Brault, "Deposition of Pt inside fuel cell electrodes using high power impulse magnetron sputtering," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 27, pp. 272001, 2014.
- [93] A. Caillard, C. Charles, D. Ramdutt, R. Boswell and P. Brault, "Effect of Nafion and platinum content in a catalyst layer processed in a radio frequency helicon plasma system," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, pp. 045207 2009.
- [94] M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdes, T. Sauvade and C. Coutanceau, "Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 4, pp. 859-861, 2009.
- [95] R. O'Hayre, S. J. Lee, S. W. Cha and F. B. Prinz, "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading," *Journal of Power Sources*, vol. 109, pp. 483-493, 2002.
- [96] G. Sievers, T. Vidakovic-Koch, C. Walter, F. Steffen, S. Jakubith, A. Kruth, D. Hermsdorf, K. Sundmacher and V. Bruser, "Ultra-low loading Pt-sputtered gas diffusion electrodes for oxygen reduction reaction," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 48, pp. 221-232, 2018.
- [97] T. W. Huang, H. Qayyum, G. R. Lin, S.Y. Chen and C.J. Tseng, "Production of high-performance and improved-durability Pt-catalyst/ support for proton-exchange-membrane fuel cells with pulsed laser deposition," *Journal of Physics D Applied Physics*, vol. 49, no. 25, pp. 255601, 2016.
- [98] W. Mroz, B. Budner, W. Tokarz, P. Piela and M.L. Korwin-Pawlowski, "Ultra-low-loading pulsed-laser-deposited platinum catalyst films for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 885-893, 2015.



- [99] A. Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. B. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Lister and M. M Mench, "A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 161, pp. F1254-F1299, 2014.
- [100] M. K. Debe and A. J. Steinbach, "An empirical model for the flooding behavior of ultra-thin PEM fuel cell electrodes," *ECS Transactions*, vol. 11, pp. 659-673, 2007.
- [101] Y. Song, H. Xu, Y. Wei, H. R. Kunz, L. J. Bonville, J. A. Fenton, "Dependence of high-temperature PEM fuel cell performance on Nafion (R) content," *Journal of Power Sources*, vol. 154, pp. 138-144, 2006.
- [102] A. Strong, C. Thornberry, S. Beattie, R. R. Chen and S. R. Coles, "Depositing catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells: a review," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 12, no. 6, pp. 064001-0640011, 2015.
- [103] J. H. Wee, K. Y. Lee and S.H. Kim, "Fabrication methods for low-Pt loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems," *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 667-677, 2007.
- [104] S. Holdcroft, "Fuel cell catalyst layers: a polymer science perspective," *Chemistry of Materials*, vol. 26 pp. 381-393, 2014.
- [105] S. Shukla, S. Bhattacharjee, A. Z. Weber and M. Secanell, "Experimental and theoretical analysis of ink dispersion stability for polymer electrolyte fuel cell applications," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 164, pp. F600-F609, 2017.
- [106] T.H. Huang, H. L. Shen, T. C. Jao, F. B. Weng and A. Su, "Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 13872-13879, 2012.

- [107] B. Millington, V. Whipple and B. G. Pollet, "A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 8500-8508, 2011.
- [108] C.-J. Liang, J.-D. Liao, A.-J. Li, C. Chen, H.-Y. Lin, X.-J. Wang and Y.-H. Xu, "Relationship between wettabilities and chemical compositions of candle soots," *Fuel*, vol. 128, pp. 422-427, 2014.
- [109] B. N. Sahoo and B. Kandasubramanian, "An experimental design for the investigation of water repellent property of candle soot particles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, pp. 134-142, 2014.
- [110] M. Dubau, T. Lavkova, I. Khalakhan, S. Haviar, V. Potin and V. Matolin, "Preparation of magnetron sputtered thin cerium oxide films with a large surface on silicon substrates using carbonaceous interlayers," *ACS Applied Material Interfaces*, vol. 6, pp. 1213-1218, 2014.
- [111] E. Antolini, J. Salgado and E. R. Gonzalez, "The stability of Pt-M (M  $\frac{1}{4}$  first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - a literature review and tests on a Pt-Co catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 957-968, 2006.
- [112] J. A. Farmer, C. T. Campbell, "Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding," *Science*, vol. 329, pp. 933-936, 2010.
- [113] A. Bruix, J. A. Rodriguez, P. J. Ramirez, S. D. Senanayake, J. Evans, J. B. Park, D. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek and F. Illas, "A new type of strong metal-support interaction and the production of H<sub>2</sub> through the transformation of water on Pt/CeO<sub>2</sub>(111) and Pt/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 8968-8974, 2012.

- [114] J. Polášek, V. Johánek, A. Ostroverkh, K. Mašek, “Methanol oxidation on pure and platinum-doped tungsten oxide supported by activated carbon,” *Material Chemistry and Physics*, vol. 228, pp. 147-159, 2019.
- [115] A. Ostroverkh, V. Johánek, P. Kúš, R. Šedivá, V. Matolín, “Efficient ceria-platinum inverse catalyst for partial oxidation of methano,” *Langmuir*, vol. 32, no. 25, pp. 6297-6309.
- [116] M. Happel, J. Myslivecek, V. Johanek, F. Dvorak, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolin and J. Libuda, “Adsorption sites, metal-support interactions, and oxygen spillover identified by vibrational spectroscopy of adsorbed CO: a model study on Pt/ceria catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 289, pp. 118-126, 2012.
- [117] T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori and K. Uosaki “Role of cerium oxide in the enhancement of activity for the oxygen reduction reaction at Pt-CeOx nanocomposite electrocatalyst - an in situ electrochemical X-ray absorption fine structure study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 10098-10112, 2012.
- [118] G. L. Haller and D.E. Resasco, “Metal support interaction - group-VIII metals and reducible oxides,” *Advances in Catalysis*, vol. 36, pp. 173-235, 1989.
- [119] J. J. Blackstock, D. R. Stewart and Z. Li, “Plasma-produced ultra-thin platinum-oxide films for nanoelectronics: physical characterization,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 80, pp. 1343-1353, 2005.
- [120] V. Johanek, M. Vaclavu, I. Matolinova, I. Khalakhan, S. Haviar and V. Matolín, “High low-temperature CO oxidation activity of platinum oxide prepared by magnetron sputtering.” *Applied Surface Science*, vol. 345, pp. 319-328, 2015.
- [121] A. Rednyk, V. Johanek, I. Khalakhan, M. Dubau, M. Vorokhta and V. Matolin, “Methanol oxidation on sputter-coated platinum oxide catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 265-275, 2016.

- [122] J. Benziger, E. Kimball, R. Mejia-Ariza and I. Kevrekidis, "Oxygenmass transport limitations at the cathode of polymer electrolyte membrane fuel cells" *AIChE Journal*, vol. 57, pp. 2505-2517, 2011.
- [123] A. Talke, U. Misz, G. Konrad, A. Heinzl, D. Klemp and R. Wegener, "Influence of urban air on proton exchange membrane fuelcell vehicles - long term effects of air contaminants in anauthentic driving cycle," *Journal of Power Sources*, vol. 400, pp. 556-565, 2018.
- [124] N. Zamel and X. G. Li, "Effect of contaminants on polymerelectrolyte membrane fuel cells," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 292-329, 2011.
- [125] K. Malek, T. Mashio and M. Eikerling, "Microstructure of catalystlayers in PEM fuel cells redefined: a computational approach," *Electrocatalysis*, vol. 2, pp. 141-157, 2011.
- [126] D. Morris, S. P. Liu, D. V. Gonzalez and J. T. Gostick, "Effect of watersorption on the electronic conductivity of porous polymerelectrolyte membrane fuel cell catalyst layers," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 18609-18618, 2014.
- [127] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 9349-9384, 2010.
- [128] J. Larminie and A. Dicks, "Fuel cell systems explained" 2nd ed. JohnWiley & Sons, Ltd., 2003.
- [129] V. Johanek, A. Ostroverkh, R. Fiala, A. Rednyk and V. Matolin, "Mass spectrometry of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2016, no. 2016, pp. 6097285, 2016.
- [130] P. Trinke, B. Bensmann and R. Hanke-Rauschenbach. "Experimental evidence of increasing oxygen crossover withincreasing current density during PEM water electrolysis," *Electrochemistry Communications*, vol. 82, pp. 98-102, 2017.

- [131] DoE, “Fuel cells” *US Department of Energy*, 2020. <https://www.energy.gov/>
- [132] A. Ostroverkh, V. Johaneck, M. Dubau, P. Kus, K. Veltruska, M. Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh and V. Matolin, “Novel fuel cell MEA based on Pt-C deposited by magnetron sputtering,” *ECS Transactions*, vol. 80, pp.225-230, 2017.
- [133] A. Ostroverkh, M. Dubau, P. Kúš, S. Haviar, M. Václavů, B. Šmíd, R. Fiala, Y. Yakovlev, Y. Ostroverkh and V. Johánek, “Durable ultra-low-platinum ionomer-free anode catalyst for hydrogen proton exchange membrane fuel cell,” *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 6, pp. 4641-4651, 2020.
- [134] X. Liu and L. M. Dai, “Carbon-based metal-free catalysts,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 11, pp. 16064, 2016.
- [135] J. A. Rodriguez-Manzo, C. Pham-Huu and F. Banhart, “Graphene Growth by a Metal-Catalyzed Solid-State Transformation of Amorphous Carbon,” *ACS Nano*. Feb 2011;5(2):1529-1534.
- [136] M. Shalom, D. Ressnig, X. F. Yang, G. Clavel, T. P. Feller and M. Antonietti, “Nickel nitride as an efficient electrocatalyst for water splitting,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 15, pp. 8171-8177, 2015.
- [137] J. T. Zhang, L. T. Qu, G. Q. Shi, J. Y. Liu, J. F. Chen and L.M. Dai, “N,P-Codoped Carbon Networks as Efficient Metal-free Bifunctional Catalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions.” *Angewante Chemie International Edition*, vol. 55, no. 6, pp. 2230-2234, 2016.
- [138] G.S. Tasic, S. S. Miljanic, M. M. Kaninski, D. P. Saponjic, V. M. Nikolic, “Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC,” *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 11, pp. 2097-2100, 2009.
- [139] Y. Lykhach, A. Bruix, S. Fabris, V. Potin, I. Matolinova, V. Matolin, J. Libuda and K. M. Neyman, “Oxide-based nanomaterials for fuel cell catalysis: the interplay

between supported single Pt atoms and particles,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 7, no. 19, pp. 4315-4345, 2017.

[140] N. Ruiz, A. R. Pierna, J. Barroso and M. Sanchez, “Low Pt loading amorphous alloys applied as anodes and the effect of different proton exchange membranes for PEMFCS,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16269\*-16275, 2013.

[141] J. Liu, M. G. Jiao, L. L. Lu, Y. W. Xu, Wang Z. Jiang, and G. Sun, “High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *Nature Communications*, vol. 8, pp. 15938, 2017.

[142] A. Morozan, B. Josselme and S. Palacin, “Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 4, pp. 1238-1254, 2011.

[143] A. Ostroverkh, V. Johanek, M. Dubau, P. Kus, I. Khalakjan, B. Smid, R. Fiala, M. Vaclavu, Y. Ostroverkh and V. Matolin, “Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 35, pp. 193-44-19356, 2017.

[144] A. Ostroverkh, M. Dubau, V. Johanek, I. Khalakjan, R. Fiala, M. Vaclavu, Y. Ostroverkh and V. Matolin, “Optimization of Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering,” *ECS Transactions*, vol. 80, no 8, pp. 839-845, 2017.

[145] H. F. Lv, D. G. Li, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, N. M. Markovic and V. R. Stamenkovic, “Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction,” *Nano Energy*, vol. 29, pp. 149-165, 2016.

[146] J. F. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu and W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 104-119, 2008.

- [147] W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm and H. Yokokawa, "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications," Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [148] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah and A. Mazza, "A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 103-117, 2008.
- [149] J. O'Rourke, M. Ramani and M. Arcaç, "In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 16, pp. 6765-6770, 2009.
- [150] C. Brunetto, A. Moschetto and G. Tina, "PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy," *Electric Power Systems Research*, vol. 79, no. 1, pp. 17-26, 2009.
- [151] G. M. Bancroft, I. Adams, L. L. Coatsworth, C. D. Bennewitz, J. D. Brown and W. D. Westwood, "ESCA study of sputtered platinum films," *Analytical Chemistry*, vol. 47, pp. 586-588, 1975.
- [152] M. C. Jung, H. D. Kim, M. Han, W. Jo, D. C. Kim, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pt-Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering Using O<sub>2</sub>/Ar Gas Mixtures," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 38, pp. 4872-4875, 1999.
- [153] P. Brault, A. Caillard, S. Baranton, M. Mougnot, S. Cuyenet and C. Coutanceau, "One-step Synthesis and Chemical Characterization of Pt-C Nanowire Composites by Plasma Sputtering," *Chemosuschem*, vol. 6, no. 7, pp. 1168-1171, 2013.
- [154] A. B. Anderson, "Reactions and structures of water on clean and oxygen covered Pt(111) and Fe(100)," *Surface Science Reports*, vol. 105, no. 1, pp. 159-176, 1981.

- [155] C. R. Henry, "Surface studies of supported model catalysts," *Surface Science Reports*, vol. 31, no. 7-8, pp. 235-325, 1998.
- [156] Y. Lykhach, S. Kozlov, T. Skala, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvořák, V. Johánek, A. Neitzel, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolín, K. M. Neyman and J. Libuda, "Counting electrons on supported nanoparticles," *Nature Materials*, vol. 15, pp. 284-288, 2016.
- [157] J. M. Le Canut, R. M. Abouatallah and D. A. Harrington, "Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 153, pp. A857-A864, 2006.
- [158] T. Freire and E. Gonzalez, "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 503, pp. 57-68, 2001.
- [159] W. Merida, D. Harrington, J. Canut and G. McLean, "Characterization of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 264-274, 2006.
- [160] M. Debe, "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells," *Nature*, vol. 486, pp. 43-51, 2012.
- [161] A. Ostroverkh, M. Dubau, V. Johánek, M. Vaclavu, B. Smid, K. Veltruska, Y. Ostroverkh, R. Fiala and V. Matolín, "Efficient Pt-C MEA for PEMFC with Low Platinum Content Prepared by Magnetron Sputtering," *Fuel Cells*, vol. 18, no. 1, pp. 51-56, 2018.
- [162] V. Stamenkovic, B. Fowler, B. Mun, G. Wang, P. Ross, C. Lucas, and N. Marković, "Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability," *Science*, vol. 315, no. 5811, pp. 493-497, 2007.



- [163] I. Stephens, A. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl and I. Chorkendorff, “Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys,” *Energy and Environmental Science*, no. 5, pp. 6744-6762, 2012.
- [164] J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T.F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, “Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts,” *Nature Chemistry*, vol. 1 pp. 552-556, 2009.
- [165] H. Brune. “Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation,” *Surface Science Reports*, vol. 31, no. 4-6, pp. 121-229, 1998.
- [166] A. Chen and P. Holt-Hindle, “Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications,” *Chemical Review*, vol. 110, no. 6, pp. 3767-3804, 2010.
- [167] E. Antolini, J. Salgado, E. Gonzalez, “The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - A literature review and tests on a Pt-Co catalyst,” *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 957-68, 2006.
- [168] D. Bokach, S. ten Hoopen, N. Muthuswamy, M. Buan and M. Ronning, “Nitrogen-doped carbon nanofiber catalyst for ORR in PEM fuel cell stack: Performance, durability and market application aspects,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp.17616-17630, 2016.
- [169] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, L. Jiang, M. Zhang, X. Jing and Z. Fan, “Template-Assisted Low Temperature Synthesis of Functionalized Graphene for Ultrahigh Volumetric Performance Supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 4720–4729, 2014.

- [170] W. Gang, L. Deyu, D. Changsong, W. Dianlong, and L. Ning. Well-dispersed high-loading Pt nanoparticles supported by shell-core nanostructured carbon for methanol electrooxidation,” *Langmuir*, vol. 24, no. 7, pp. 3566-3575, 2008.
- [171] J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. J. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schuth, and K. J. J. Mayrhofer, “Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pp. 9319-9330, 2012.
- [172] Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru, “Dissolution mechanism of platinum in sulfuric acid solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 11, pp. F779-F786, 2012.
- [173] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, and J. F. Elter, PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode,” *Journal of Power Sources*, vol. 158, no. 2, pp. 1306-1312, 2006.
- [174] B. N. Grgur, N. M. Marković, and P. N. Ross, “Temperature dependent oxygen electrochemistry on platinum low index single crystal surfaces in acid solutions,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 75, no. 11, pp. 1465-1471, 1997.
- [175] E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, and I. Honma, “Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 6, pp. 2255-2259, 2009.
- [176] T. Maie, S. Tsuboi, and J. Ozaki, “Effects of graphite oxide additions on the oxygen reduction reaction activity of a carbon alloy catalyst for a polymer electrolyte fuel cell cathode,” *Carbon*, vol. 85, Apr., pp. 443, 2014.
- [177] A. Khan, B. Kumar, and N. J. Chutia, “Nanopillar structured Platinum with enhanced catalytic utilization for electrochemical reactions in PEMFC,” *Electrochimica Acta*, vol. 140, Nov., pp. 171-177, 2014.

- [178] D. Fofana, S. K. Natarajan, P. Bénard, and J. Hamelin, “High performance PEM fuel cell with low platinum loading at the cathode using magnetron sputter deposition,” *ISRN Electrochemistry*, vol. 2013, art. 174834, pp. 1-6, 2013.
- [179] S. K. Natarajan and J. Hamelin, “High-performance anode for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by multiple-layer Pt sputter deposition,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 22, pp. 7574-7577, 2010.
- [180] J. Liu, M. Jiao, L. Lu, H. M. Barkholtz, Y. Li, Y. Wang, L. Jiang, Z. Wu, D. Liu, L. Zhuang, C. Ma, J. Zeng, B. Zhang, D. Su, P. Song, W. Xing, W. Xu, Y. Wang, Z. Jiang, and G. Sun, “High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *Nature Communication*, vol. 8, Jul., art. 15938, 2017.
- [181] A. Bayrakçeken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, M. Aindow, L. Türker, İ. Eroğlu, and C. Erkey, “Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique,” *Journal of Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 532-540, 2008.
- [182] D. Z. Mezalira and M. Bron, “High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes,” *Journal of Power Sources*, vol. 231, Jun., pp. 1113-121, 2013.
- [183] T. Fu, J. Huang, S. Lai, S. Zhang, J. Fang, and J. Zhao, “Pt skin coated hollow Ag-Pt bimetallic nanoparticles with high catalytic activity for oxygen reduction reaction,” *Journal of Power Sources*, vol. 365, Oct., pp. 17-25, 2017.
- [184] C.-L. Sun, J.-S. Su, J.-H. Tang, M.-C. Lin, J.-J. Wu, N.-W. Pu, G.-N. Shi, and M.-D. Ger, “Investigation of the adsorption of size-selected Pt colloidal nanoparticles on high-surface-area graphene powders for methanol oxidation reaction,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 3, pp. 1025-1030, 2014.
- [185] H. Xua, B. Yan, S. Li, J. Wang, C. Wang, J. Guo, and Y. Du, “N-doped graphene supported PtAu/Pt intermetallic core/dendritic shell nanocrystals for efficient

electrocatalytic oxidation of formic acid,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, Feb., pp. 2638-2646, 2018.

[186] H. Xu , B. Yan, S. Li, J. Wang, C. Wang, J. Guo, and Y. Du, “One-pot fabrication of N-doped graphene supported dandelion-like PtRu nanocrystals as efficient and robust electrocatalysts towards formic acid oxidation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 512, Feb., pp. 96-104, 2018.

[187] J. Nakamura, “The effect of a graphene support on the properties of Pt electrode catalysts in fuel cells,” *Carbon*, vol. 85, Apr., pp. 443-444, 2015.

### *Література до розділу 3*

[188] S.C. Singhal and K. Kendall, Eds., *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, design and applications*. Oxford: Elsevier, 2003.

[189] S. Futamura, A. Muramoto, Y. Tachikawa, J. Matsuda, S. M.Lyth, Y. Shiratori, S. Taniguchi, and K. Sasaki, “SOFC anodes impregnated with noble metal catalyst nanoparticles for high fuel utilization,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 16, pp. 8502-8518, 2019.

[190] Є.М. Островерх, І.О. Полішко, Д.М. Бродніковський, Л.Л. Коваленко, А.В. Самелюк, О.Д. Васильєв, А.С. Островерх, “Механічна поведінка та електрична провідність оксид-цинкової кераміки,” *Успіхи українського матеріалознавства*, т. 1, no. 1, с. 46-55, 2020.

[191] H. A. El-Sayed, A. Weiß, L. F. Olbrich, G. P. Putro, and H. A. Gasteiger, “OER catalyst stability investigation using RDE technique: a stability measure or an artifact,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 8, pp. F458 - F464, 2019.

[192] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Education, 2000.

- [193] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, Apr., pp. 810-853, 2014.
- [194] M. Mamlouk, K. Scott, and N. Hidayati, "High temperature direct methanol fuel cell based on phosphoric acid PBI membrane," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 061009-061016, 2011.
- [195] V. Johanek, A. Ostroverkh, R. Fiala, "Vapor-feed Low Temperature Direct Methanol Fuel Cell with Pt and PtRu Electrodes: Chemistry Insight," *Renewable energy*, vol. 138, pp. 409-415, 2019.
- [196] Y. Yang, Z. Zhang, and Z. Hu, "Activity improvement of Pt/C catalysts by adding CeO<sub>2</sub> nanoparticles," *Journal of Rare Earths*, vol. 29, no. 1, pp. 58-63, 2011.
- [197] X. Wang, D. Liu, S. Song, and H. Zhang, "Pt@CeO<sub>2</sub> Multicore@Shell self-assembled nanospheres: clean synthesis, structure optimization, and catalytic applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 42, pp. 15864-15872, 2013.
- [198] A. Rednyk, A. Ostroverkh, V. Johánek, "Hydrogen production via methanol oxidation on platinum oxide thin film catalyst: Influence of methanol-to-oxygen ratio," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 49, pp. 29254-29261, 2017.
- [199] M. Krawczyk, M. Holdynski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, and A. Jablonski, "Electron inelastic mean free paths in cerium dioxide," *Applied Surface Science*, vol. 341, Jun., pp. 196-202, 2015.
- [200] C. Hardacre, R. M. Ormerod, and R. M. Lambert, "Platinum-promoted catalysis by ceria: A study of carbon-monoxide oxidation over Pt(111)/CeO<sub>2</sub>," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 42, pp. 10901-10905, 1994.
- [201] T. Jin, Y. Zhou, G. J. Mains, and J. M. White, "Infrared and X-ray photoelectron-spectroscopy study of CO and CO<sub>2</sub> on Pt/CeO<sub>2</sub>," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 23, pp. 5931-5937, 1987.

- [202] V. Matolín, I. Matolínová, L. Sedláček, K. C. Prince, and T. Skála, “A resonant photoemission applied to cerium oxide based nanocrystals,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, art. 215706, 2009.
- [203] M. Matsumoto, K. Soda, K. Ichikawa, S. Tanaka, Y. Taguchi, K. Jouda, O. Aita, Y. Tezuka, and S. Shin, “Resonant photoemission-study of CeO<sub>2</sub>,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 16, pp.11340-11346, 1994.
- [204] J. I. Flege, B. Kaemena, J. Höcker, F. Bertram, J. Wollschläger, T. Schmidt, and J. Falta, “Ultrathin, epitaxial cerium dioxide on silicon,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 13, art. 131604, 2014.
- [205] B. C. Liu, Y. X. Liu, H. T. Hou, Y. Liu, Q. Wang, and J. Zhang, “Variation of redox activity and synergistic effect for improving the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases in porous Pt/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 5, no. 12, pp. 5139-5152, 2015.
- [206] M. Happel, J. Mysliveček, V. Johánek, F. Dvořák, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolín, and J. Libuda, “Adsorption sites, metal-support interactions, and oxygen spillover identified by vibrational spectroscopy of adsorbed CO: A model study on Pt/ceria catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 289, May, pp. 118-126, 2012.
- [207] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, and J. Libuda, “Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles,” *Nature Materials*, vol. 10, Mar., pp. 310-315, 2011.
- [208] F. Yang, J. Graciani, J. Evans, P. Liu, J. Hrbek, J. Fdez. Sanz, and J. A. Rodriguez, “CO oxidation on inverse CeO<sub>x</sub>/Cu(111) catalysts: high catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O<sub>2</sub>,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 10, pp. 3444-3451, 2011.
- [209] J. A. Rodriguez, J. Graciani, J. Evans, J. B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, S. G. Ma, M. Perez, P. Liu, J. F. Sanz, J. Hrbek, “Water-gas shift reaction

on a highly active inverse CeO<sub>x</sub>/Cu(111) catalyst: unique role of ceria nanoparticles,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 43, pp. 8047-8050, 2009.

[210] S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, and S. Helveg, “Direct observations of oxygen-induced platinum nanoparticle ripening studied by in situ TEM,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 33, pp. 7968-7975, 2010.

[211] S. E. Wanke and P. C. Flynn, “The sintering of supported metal catalysts,” *Catalysis Reviews*, vol. 12, no. 1, pp. 92-135, 1975.

[212] A. Capon and R. Parsons, “Oxidation of formic-acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 44, no. 1, pp. 1-7, 1973.

[213] A. Capon and R. Parsons, “Oxidation of formic-acid on noble-metal electrodes: II. A comparison of behavior of pure electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 44, no. 2, pp. 239-254, 1973.

[214] R. Parsons and T. Vandernoot, “The oxidation of small organic-molecules: A survey of recent fuel-cell related research,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 257, no. 1-2, pp. 9-45, 1988.

[215] D. R. Mullins, “The surface chemistry of cerium oxide,” *Surface Science Reports*, vol. 70, no. 1, pp. 42-85, 2015.

[216] P. Mars and D. W. van Krevelen, “Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts,” *Chemical Engineering Science*, vol. 3, pp. 41-59, 1954.

[217] J. A. Rodriguez and J. Hrbek, “Inverse oxide/metal catalysts: A versatile approach for activity tests and mechanistic studies,” *Surface Science*, vol. 604, no. 3-4, pp. 241-244, 2010.

[218] J. A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, and M. Pérez, “Activity of CeO<sub>x</sub> and TiO<sub>x</sub> nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction,” *Science*, vol. 318, no. 5857, pp. 1757-1760, 2007.

- [219] R. Wrobel, Y. Suchorski, S. Becker, and H. Weiss, "Cerium oxide layers on the Cu(111) surface: Substrate-mediated redox properties," *Surface Science*, vol. 602, no. 2, pp. 436-442, 2008.
- [220] Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, and H. Weiss, "CO oxidation on a CeO<sub>x</sub>/Pt(111) inverse model catalyst surface: catalytic promotion and tuning of kinetic phase diagrams," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 50, pp. 20012-20017, 2008.
- [221] Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, B. Strzelczyk, W. Drachsel, and H. Weiss, "Ceria nanoformations in CO oxidation on Pt(111): Promotional effects and reversible redox behaviour," *Surface Science*, vol. 601, no. 21, pp. 4843-4848, 2007.
- [222] Z. Ma, J. Wang, J. Li, N. Wang, C. An, and L. Sun, "Propane dehydrogenation over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt nanoparticles: Effect of cerium addition," *Fuel Processing Technology*, vol. 128, Dec., pp. 283-288, 2014.
- [223] D.-H. Lim, W.-D. Lee, D.-H. Choi, H.-H. Kwon, and H.-I. Lee, "The effect of cerium oxide nanoparticles on a Pt/C electrocatalyst synthesized by a continuous two-step process for low-temperature fuel cell," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 4, pp. 592-596, 2008.
- [224] J. Graciani, A. B. Vidal, J. A. Rodriguez, and J. Fdez. Sanz, "Unraveling the nature of the oxide-metal interaction in ceria-based noble metal inverse catalysts," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 46, pp. 26931-26938, 2014.
- [225] P. Luches and S. Valeri, "Structure, morphology and reducibility of epitaxial cerium oxide ultrathin films and nanostructures," *Materials*, vol. 8, no. 9, pp. 5818-5833, 2015.
- [226] V. Matolín, I. Matolínová, M. Václavů, I. Khalakhan, M. Vorokhta, R. Fiala, I. Piš, Z. Sofer, J. Poltírová-Vejpravová, T. Mori, V. Potin, H. Yoshikawa, S. Ueda, and K. Kobayashi "Platinum-doped CeO<sub>2</sub> thin film catalysts prepared by magnetron sputtering," *Langmuir*, vol. 26, no. 15, pp. 12824-12831, 2010.



- [227] V. Matolin, I. Khalakhan, I. Matolinova, M. Vaclavu, K. Veltruska, and M. Vorokhta, "Pt<sup>2+, 4+</sup> ions in CeO<sub>2</sub> rf-sputtered thin films," *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, no. 6-7, pp. 882-885, 2010.
- [228] S. K. Meher and G. R. Rao, "Polymer-assisted hydrothermal synthesis of highly reducible shuttle-shaped CeO<sub>2</sub>: microstructural effect on promoting Pt/C for methanol electrooxidation," *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 12, pp. 2795-5809, 2012.
- [229] S. Wasmus, J. T. Wang, and R. F. Savinell, "Real-time mass-spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel-cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 11, pp. 3825-3833, 1995.
- [230] T. J. Huang and S. W. Wang, "Hydrogen-production via partial oxidation of methanol over copper-zinc catalysts," *Applied Catalysis*, vol. 24, no. 1-2, pp. 287-297, 1986.
- [231] A. Ostroverkh, A. Zavilopulo, O. Shpenik, "Ionization of guanine, adenine and thymine molecules by electron impact," *The European Physiscal Journal D*, vol. 73, no. 38, 2019.
- [232] M. H. Wang, H. Guo, and C. F. Ma, "Dynamic characteristics of a direct methanol fuel cell," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 3, no. 2, pp. 202-207, 2006.
- [233] A. Simoglou, P. Argyropoulos, E.B. Martin, K. Scott, A. J. Morris, and W. M. Taama, "Dynamic modelling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part I: model development and validation," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 23, pp. 6761-6772, 2001.
- [234] K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel, and E. D. Gilles, "Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 2, pp. 333-341, 2001.
- [235] N. S. Rosenthal, S. A. Vilekar, and R. Datta, "A comprehensive yet comprehensible analytical model for the direct methanol fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 206, May, pp. 129-143, 2012.

[236] H. Bahrami and A. Faghri, "Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation," *Journal of Power Sources*, vol. 230, May, pp. 303-320, 2013.

[237] R. K. Mallick, S. B. Thombre, and N. K. Shrivastava, "Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, Apr., pp. 51-74, 2016.

[238] N. S. Rosenthal, S. A. Vilekar, and R. Datta, "A comprehensive yet comprehensible analytical model for the direct methanol fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 206, May, pp. 129-143, 2012.

[239] C. Xu, A. Faghri, and X. L. Li, "Development of a high performance passive vapor-feed DMFC fed with neat methanol," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 8, pp. B1109-B1117, 2010.

[240] T. Iwasita, "Electrocatalysis of methanol oxidation", *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 22-23, pp. 3663-3674, 2002.

[241] D. Y. Chung, K.-J. Lee, and Y.-E. Sung, "Methanol electro-oxidation on the Pt surface: revisiting the cyclic voltammetry interpretation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 17, pp. 9028-9035, 2016.

[242] Z. Qi and A. Kaufman, "Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 110, no. 1, pp. 177-185, 2002.

[242] H. Bahrami and A. Faghri, "Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation," *Journal of Power Sources*, vol. 230, May, pp. 303-320, 2013.

[243] M. Watanabe and S. Motoo, "Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 60, no. 3, pp. 267-273, 1975.

- [244] D. J. Chen and Y. Y. J. Tong, “Irrelevance of carbon monoxide poisoning in the methanol oxidation reaction on a PtRu electrocatalyst,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 32, pp. 9394-9398, 2015.
- [245] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, and E. J. Cairns, “Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, no. 7, pp. 1795-1803, 1994.
- [246] J. Munk, P. A. Christensen, A. Hamnett, and E. Skou, “The electrochemical oxidation of methanol on platinum and platinum + ruthenium particulate electrodes studied by in-situ FTIR spectroscopy and electrochemical mass spectrometry,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 401, no. 1-2, pp. 215-222, 1996.
- [247] T. Iwasita, F. C. Nart, and W. Vielstich, “An FTIR study of the catalytic activity of a 85:15 Pt:Ru alloy for methanol oxidation,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 94, no. 9, pp. 1030-1034, 1990.
- [248] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, and W. Vielstich, “Methanol oxidation on ptru electrodes. influence of surface structure and Pt–Ru atom distribution,” *Langmuir*, vol. 16, no. 2, pp. 522-529, 2000.
- [249] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, New York: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [250] N. Nakagawa, T. Tsujiguchi, S. Sakurai, and R. Aoki, “Performance of an active direct methanol fuel cell fed with neat methanol,” *Journal of Power Sources*, vol. 219, Dec., pp. 325-332, 2012.
- [251] S. Q. Song, Y. Wang, and P. K. Shen, “Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electrooxidation in direct ethanol fuel cells,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 28, no. 9, pp. 752-754, 2007.

*Література до розділу 4*

- [252] K. Hedegaard and P. Meibom, “Wind power impacts and electricity storage – A time scale perspective,” *Renewable Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 318-324, 2012.

- [253] R. E. Clarke, S. Giddey, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal, B. Paul, and J. Andrews, "Direct coupling of an electrolyser to a solar PV system for generating hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 6, pp. 2531-2542, 2009.
- [254] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901-4934, 2013.
- [255] F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources," *Solar Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 661-669, 2005.
- [256] F. Gutiérrez-Martín and I. Guerrero-Hernández, "Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen technologies: The case of the Spanish power system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1151-1161, 2012.
- [257] S. A. Grigoriev, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 171-175, 2006.
- [258] M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, and P. T. Yu, "Two fuel cell cars in every garage?," *The Electrochemical Society Interface*, vol. 14, pp. 24-35, 2005.
- [259] N. Armaroli and V. Balzani, "The Hydrogen Issue," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 1, pp. 21-36, 2011.
- [260] "Platinum Group Metals: Price Charts." [Online]. Available: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>.
- [261] H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H. M. Lüscho, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K. A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, and R. Schiele, "Platinum Group Metals and Compounds," in

*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.

[262] C. Jaffray and G. Hards, "Precious metal supply requirements," in *Handbook of Fuel Cells*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[263] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant, "Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4134-4142, 2011.

[264] E. Antolini, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, no. 1-2, pp. 1-24, 2009.

[265] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research," *Applied Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981-1007, 2011.

[266] A. Damjanovic, A. Dey, and J. O. Bockris, "Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh, Ir, and Pt-Rh alloy electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 113, no. 7, p. 739, 1966.

[267] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Eds., *Standard potentials in aqueous solution*. New York: CRC Press, 1985.

[268] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, "Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I – Pure IrO<sub>2</sub>-based anodes," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, Mar., pp. 153-160, 2016.

[269] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, "Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – Advanced oxygen electrodes," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, Mar., pp. 123-131, 2016.

[270] P. Mazúr, J. Polonský, M. Paidar, and K. Bouzek, "Non-conductive TiO<sub>2</sub> as the anode catalyst support for PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12081-12088, 2012.

- [271] V. K. Puthiyapura, S. Pasupathi, H. Su, X. Liu, B. Pollet, and K. Scott, "Investigation of supported IrO<sub>2</sub> as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyser," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1905-1913, 2014.
- [272] J. Xu, G. Liu, J. Li, and X. Wang, "The electrocatalytic properties of an IrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> catalyst using SnO<sub>2</sub> as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 59, Jan., pp. 105-112, 2012.
- [273] A. T. Marshall, S. Sunde, M. Tsytkin, and R. Tunold, "Performance of a PEM water electrolysis cell using Ir<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>Ta<sub>z</sub>O<sub>2</sub> electrocatalysts for the oxygen evolution electrode," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13, pp. 2320-2324, 2007.
- [274] L. Ma, S. Sui, and Y. Zhai, "Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 678-684, 2009.
- [275] L. Ma, S. Sui, and Y. Zhai, "Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution," *Journal of Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 470-477, 2008.
- [276] S. Sui, L. Ma, and Y. Zhai, "TiC supported Pt-Ir electrocatalyst prepared by a plasma process for the oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 13, pp. 5416-5422, 2011.
- [277] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, and N. Zhao, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production - Principles and Applications*, New York: CRC Press, 2016.
- [278] E. Slavcheva, I. Radev, S. Bliznakov, G. Topalov, P. Andreev, and E. Budevski, "Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 3889-3894, 2007.
- [279] F. M. Sapountzi, S. C. Divane, E. I. Papaioannou, S. Souentie, and C. G. Vayenas, "The role of Nafion content in sputtered IrO<sub>2</sub> based anodes for low temperature PEM

water electrolysis,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 662, no. 1, pp. 116-122, 2011.

[280] D. Labou, E. Slavcheva, U. Schnakenberg, and S. Neophytides, “Performance of laboratory polymer electrolyte membrane hydrogen generator with sputtered iridium oxide anode,” *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1073-1078, 2008.

[281] D. Labou, E. Slavcheva, U. Schnakenberg, and S. Neophytides, “Performance of laboratory polymer electrolyte membrane hydrogen generator with sputtered iridium oxide anode,” *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1073-1078, 2008.

[282] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, and J. Zhang, “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4365-4380, 2007.

[283] R.-S. Liu, L. Zhang, X. Sun, H. Liu, and J. Zhang, Eds., *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

[284] G. C. Smith, A. B. Hopwood, and K. J. Titchener, “Electron inelastic mean free path for Ti, TiC, TiN and TiO<sub>2</sub> as determined by quantitative reflection electron energy-loss spectroscopy,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 33, no. 3, pp. 230-237, 2002.

[285] G. Lu, S. L. Bernasek, and J. Schwartz, “Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water,” *Surface Science*, vol. 458, no. 1-3, pp. 80-90, 2000.

[286] M. M. Ottakam Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu, and P. G. Bruce, “A stable cathode for the aprotic Li-O<sub>2</sub> battery,” *Nature Materials*, vol. 12, Sep., pp. 1050-1056, 2013.

[287] D. W. Hoffman, “Intrinsic resputtering—theory and experiment,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 8, no. 5, pp. 3707, 1990.

[288] S. A. Grigoriev, P. Millet, K. A. Dzhus, H. Middleton, T. O. Saetre, and V. N. Fateev, “Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for

application in PEM unitized regenerative fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5070-5076, 2010.

[289] B. Paul and J. Andrews, “PEM unitised reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: State of the art and technical challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, Nov., pp. 585-599, 2017.

[290] K. Kinoshita, *Carbon, electrochemical and physical properties*, New York: John Wiley and Sons, 1988.

[291] Y. Wang, D. Y. C. Leung, J. Xuan, and H. Wang, “A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65, Nov., pp. 961-977, 2016.

[292] S. Altmann, T. Kaz, and K. A. Friedrich, “Bifunctional electrodes for unitised regenerative fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 11, pp. 4287-4293, 2011.

[293] G. Chen, H. Zhang, H. Ma, and H. Zhong, “Effect of fabrication methods of bifunctional catalyst layers on unitized regenerative fuel cell performance,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 23, pp. 5454-5462, 2009.

[294] S. D. Yim, G. G. Park, Y. J. Sohn, W. Y. Lee, Y. G. Yoon, T. H. Yang, S. Um, S. P. Yu, and C. S. Kim, “Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 12, pp. 1345-1350, 2005.

[295] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Ma, J. Cheng, H. Zhong, S. Song, and H. Ma, “A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 142-145, 2010.

[296] S. Park, Y. Shao, J. Liu, and Y. Wang, “Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pp. 9331-9344, 2012.

[297] E. Antolini, “Iridium as catalyst and cocatalyst for oxygen evolution/reduction in acidic polymer electrolyte membrane electrolyzers and fuel cells,” *ACS Catalysis*, vol.



4, no. 5, pp. 1426-1440, 2014.

[298] R. Fiala, M. Vaclavu, M. Vorokhta, I. Khalakhan, J. Lavkova, V. Potin, I. Matolinova, and V. Matolin, "Proton exchange membrane fuel cell made of magnetron sputtered Pt–CeO<sub>x</sub> and Pt–Co thin film catalysts," *Journal of Power Sources*, vol. 273, Jan., pp. 105-109, 2015.

[299] P. Kúš, A. Ostroverkh, K. Ševčíková, I. Khalakhan, R. Fiala, T. Skála, N. Tsud, and V. Matolin, "Magnetron sputtered Ir thin film on TiC-based support sublayer as low-loading anode catalyst for proton exchange membrane water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 34, pp. 15124-15132, 2016.

[300] I. Khalakhan, A. Choukourov, M. Vorokhta, P. Kúš, I. Matolínová, and V. Matolín, "*In situ* electrochemical AFM monitoring of the potential-dependent deterioration of platinum catalyst during potentiodynamic cycling," *Ultramicroscopy*, vol. 187, Apr., pp. 64-70, 2018.

[301] I. Khalakhan, M. Vorokhta, P. Kúš, M. Dopita, M. Václavů, R. Fiala, N. Tsud, T. Skála, and V. Matolín, "*In situ* probing of magnetron sputtered Pt-Ni alloy fuel cell catalysts during accelerated durability test using EC-AFM," *Electrochimica Acta*, vol. 245, Aug., pp. 760-769, 2017.

[302] J. F. Moulder, J. Chastain, R. C. King, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1995.

[303] I. Radev, G. Topalov, E. Lefterova, G. Ganske, U. Schnakenberg, G. Tsotridis, and E. Slavcheva, "Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for PEMFC cathodes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7730-7735, 2012.

[304] J. Wang, P. Holt-Hindle, D. MacDonald, D. F. Thomas, and A. Chen, "Synthesis and electrochemical study of Pt-based nanoporous materials," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 23, pp. 6944-6952, 2008.

- [305] A. A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J. C. Meier, S. O. Klemm, and K. J. J. Mayrhofer, "Dissolution of platinum: Limits for the deployment of electrochemical energy conversion?," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 50, pp. 12613-12615, 2012.
- [306] Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru, "Dissolution mechanism of platinum in sulfuric acid solution," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, no. 11, pp. F779-F786, 2012.
- [307] E. N. El Sawy, and V. I. Birss, "Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 43, pp. 8244-8252, 2009.
- [308] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, and K. J. J. Mayrhofer, "Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. – Metallic iridium," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 773, Jul., pp. 69-78, 2016.
- [309] I. Lee, C. Whang, Y. Lee, G. Hwan, B. Park, J. Park, W. Seo, and F. Cui, "Formation of nano iridium oxide : material properties and neural cell culture," *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1-2, pp. 332-336, 2005.
- [310] P. Kúš, A. Ostroverkh, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Kosto; B. Šmíd, Y. Lobko, Y. Yakovlev, J. Nováková, I. Matolínová, V. Matolín, "Magnetron sputtered thin-film vertically segmented Pt-Ir catalyst supported on TiC for anode side of proton exchange membrane unitized regenerative fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 31, pp. 16087-16098, 2019.

## ДОДАТКИ

### Додаток А

#### Випробування. Технічний університет Мюнхена

##### Letter of confirmation

During the visit of Dr. A. Ostroverkh of the Technical Electrochemistry chair at the Technical University of Munich in September 2017, RDE Measurements of sputter-deposited Pt, Pt/C, and PtNiC Catalysts on glassy carbon substrates were performed by Dr. Hany Elsayed. The Pt loading was provided by Dr. Ostroverkh.

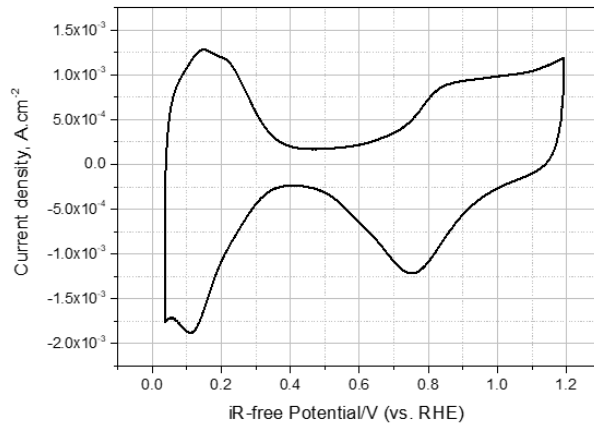
The samples showed high short term stability and superior ORR activity and very high roughness factor. Long-term durability testes were not performed at that time. Dr. Elsayed provided Dr. Ostroverkh with a summary of the obtained RDE measurements in addition to some interpretation of the results.

Dr. A. Ostroverkh presented the results in the 232<sup>th</sup> ECS meeting in Washington.

*H. Elsayed, Ph.D. 0605.2021*

Dr. Hany Elsayed

## Cyclic Voltammetry of 200nm PtC on GC

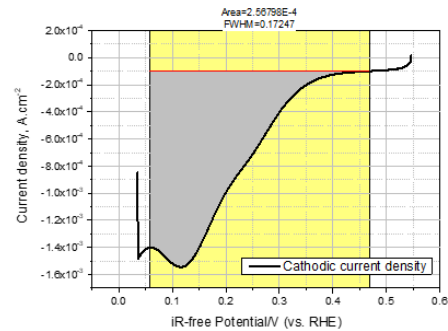
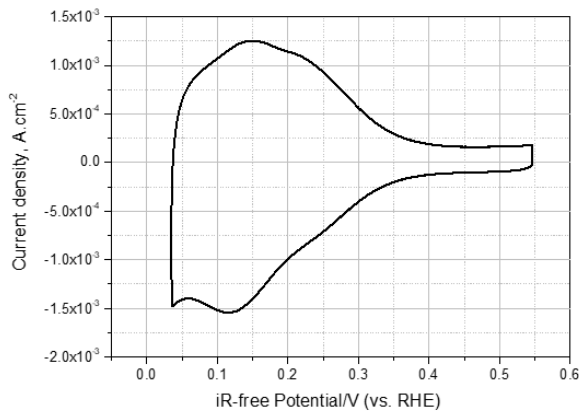


Normal-looking Pt Cv with all the expected features (Pt oxidation and reduction, and HUPD)

Experimental conditions: 0.1M HClO<sub>4</sub>, 25°C, 20mV/s  
Pt loading: 70.4 µg/cm<sup>2</sup> or 13.8 µg/disk, where the disk diameter is 5 mm (SA: 0.196 cm<sup>2</sup>). Pt loading provided by Anna is 8.8 µg/25nm/cm<sup>2</sup>.

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)  
Department of Chemistry  
Chair of Technical Electrochemistry

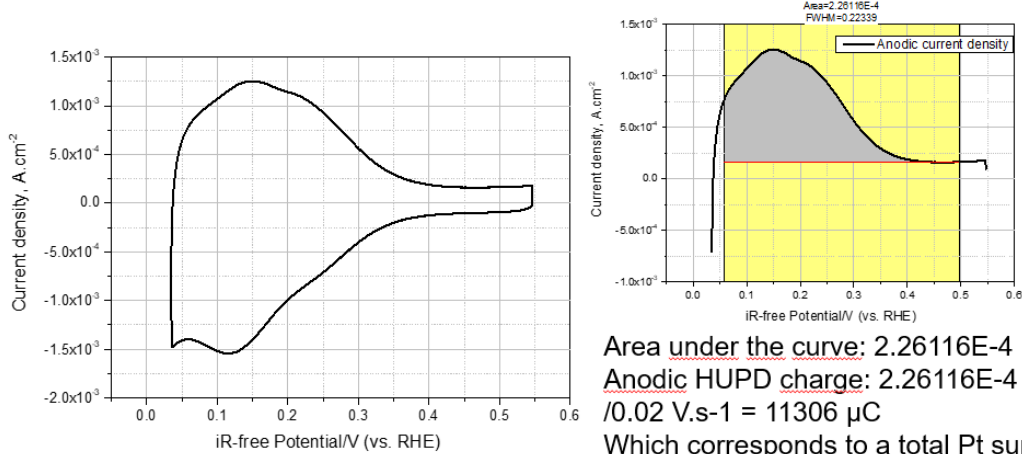
## HUPD



Area under the curve: 2.56797E-4  
Cathodic HUPD charge: 2.56797E-4 / 0.02 V.s-1 = 12800 µC  
Which corresponds to a total Pt surface area of ca. 61 cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>disk</sub>

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## HUPD

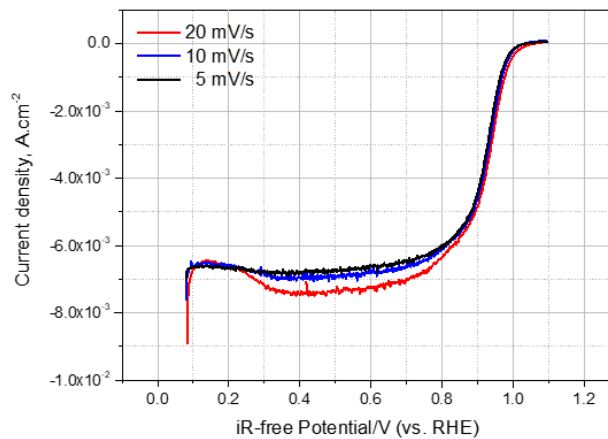


Area under the curve:  $2.26116E-4$   
 Anodic HUPD charge:  $2.26116E-4$   
 $/0.02 \text{ V.s}^{-1} = 11306 \mu\text{C}$   
 Which corresponds to a total Pt surface area of ca.  $53.8 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$

Roughnes factor =  $(\text{HUPD}_{\text{Cathodic}} + \text{HUPD}_{\text{Anodic}})/2 = 57.4 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## ORR Activity Determination via RDE Technique

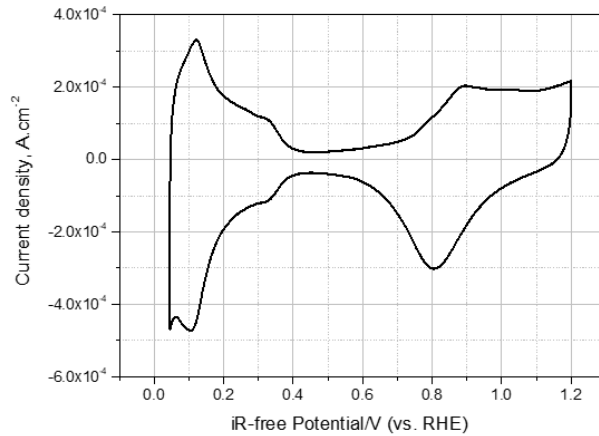


Based on these results, the ORR mass activity determined at 0.9 V(vs. RHE) using the 5 mV/s anodic ORR curve was found to be **246 mA/mg<sub>Pt</sub>**.

This ORR mass activity is very low, but if we assume that most of the PtC in the 200 nm thick film is not used, then the mass activity of much thinner PtC films will be significantly higher. Therefore, the investigation of thinner PtC films is underway.

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## Cyclic Voltammometry of 200nm Pt on GC

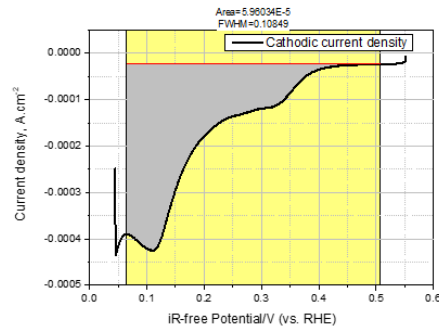
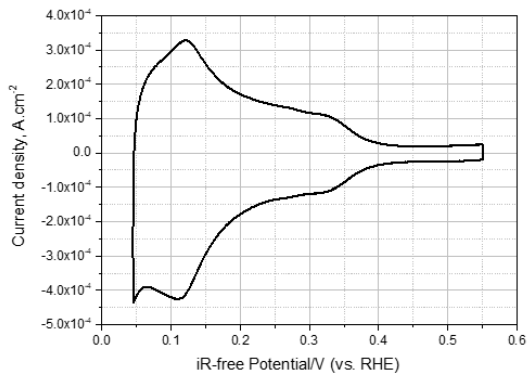


Normal-looking Pt Cv with all the expected features (Pt oxidation and reduction, and HUPD)

Experimental conditions: 0.1M HClO<sub>4</sub>, 25°C, 20mV/s  
No information about Pt loading was provided.

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

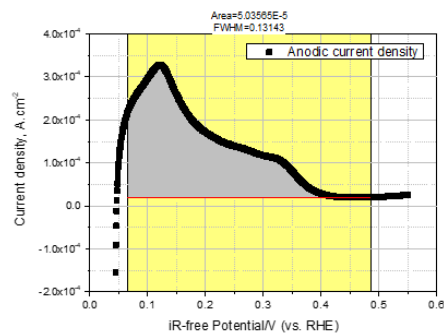
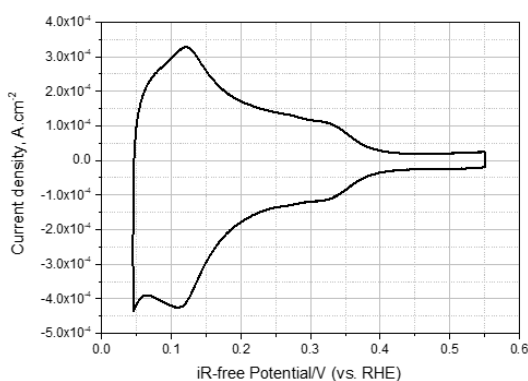
## HUPD



Area under the curve: 5.96034E-5  
Cathodic HUPD charge: 5.96034E-5 / 0.02 V.s<sup>-1</sup> = 2980  $\mu$ C  
Which corresponds to a total Pt surface area of ca. 14 cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>disk</sub>

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## HUPD

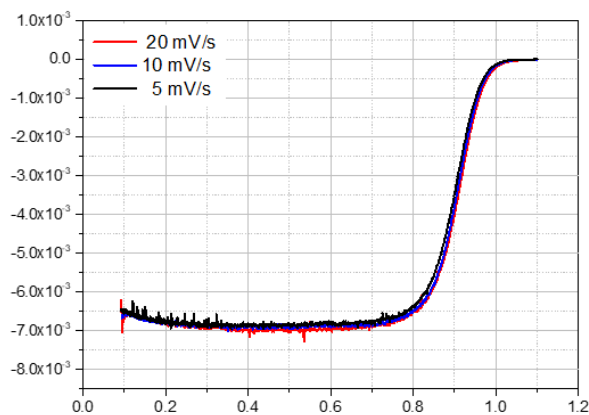


Area under the curve:  $5.03565 \times 10^{-5}$   
 Cathodic HUPD charge:  $5.03565 \times 10^{-5}$   
 $/0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1} = 2517 \mu\text{C}$   
 Which corresponds to a total Pt surface area of ca.  $12 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$

$$\text{Roughness factor} = (\text{HUPD}_{\text{Cathodic}} + \text{HUPD}_{\text{Anodic}})/2 = 13 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

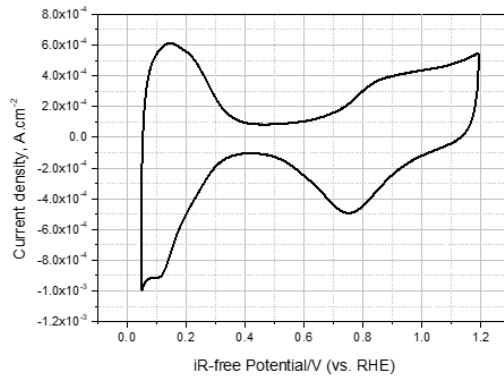
## ORR Activity Determination via RDE Technique



ORR mass activity cannot be estimated unless Pt loading is provided.

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## Cyclic Voltammetry of 50 nm PtC on GC

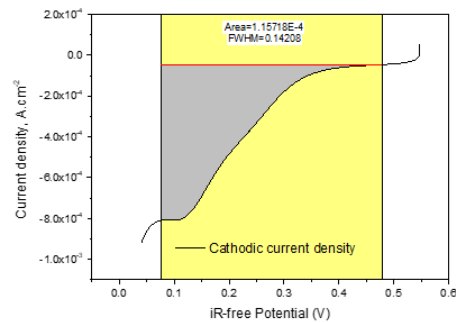
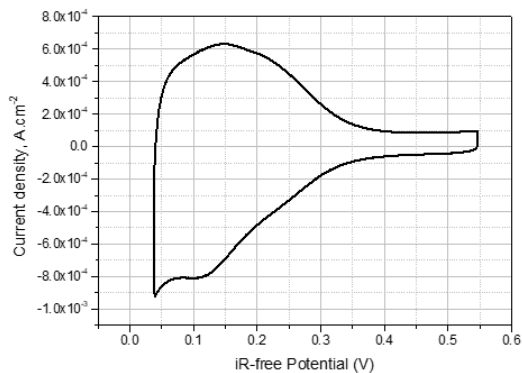


Normal-looking Pt CV with all the expected features (Pt oxidation and reduction, and HUPD)

Experimental conditions: 0.1M HClO<sub>4</sub>, 25°C, 20mV/s  
 Pt loading: 17.6 µg/cm<sup>2</sup> or 3.45 µg/disk, where the disk diameter is 5 mm (SA: 0.196 cm<sup>2</sup>). Pt loading provided by Anna is 8.8 µg/25nm/cm<sup>2</sup>.

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## HUPD

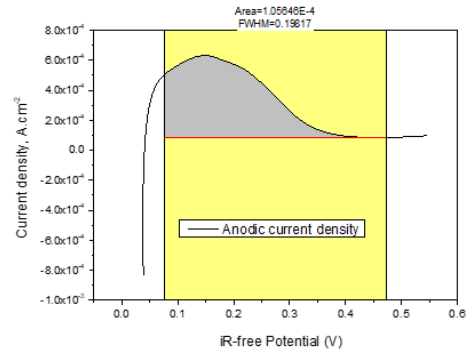
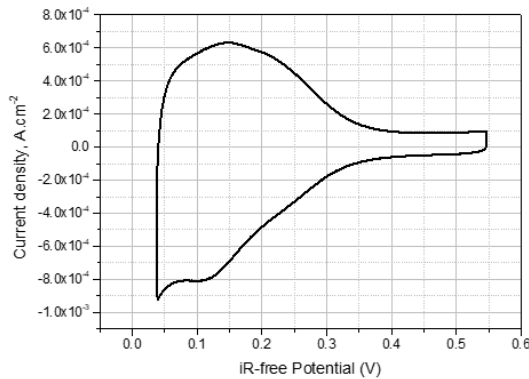


Area under the curve: 1.15718E-4  
 Cathodic HUPD charge: 1.15718E-4 / 0.02 V.s<sup>-1</sup> = 5786 µC  
 Which corresponds to a total Pt surface area of ca. 26 cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>disk</sub>

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)



## HUPD



Area under the curve:  $1.05646 \times 10^{-4}$   
 Anodic HUPD charge:  $1.05646 \times 10^{-4}$   
 $/0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1} = 5282 \mu\text{C}$   
 Which corresponds to a total Pt surface area of ca.  $24 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$

$$\text{Roughness factor} = (\text{HUPD}_{\text{Cathodic}} + \text{HUPD}_{\text{Anodic}})/2 = 25 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

## Estimation of Particle Size Diameter from HUPD

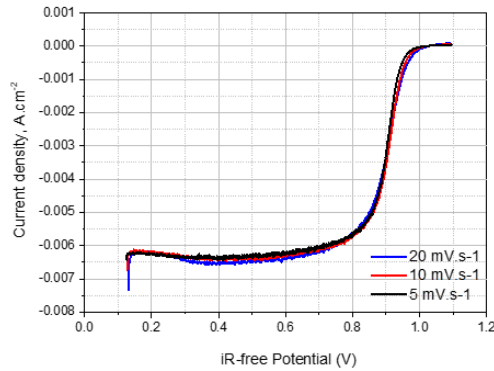
$$(\text{HUPD}_{\text{Cathodic}} + \text{HUPD}_{\text{Anodic}})/2 = 25 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

$$\text{Pt loading: } 17.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

$$\begin{aligned} \text{Specific surface area} &= (25 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}})/(17.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{disk}}) \\ &= \text{ca. } 142 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Theoretical particle size diameter (nm)} &= 6000/(142 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}} \cdot 21.45 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^3) \\ &= \text{ca. } \mathbf{2.0 \text{ nm}} \end{aligned}$$

## ORR Activity Determination via RDE Technique



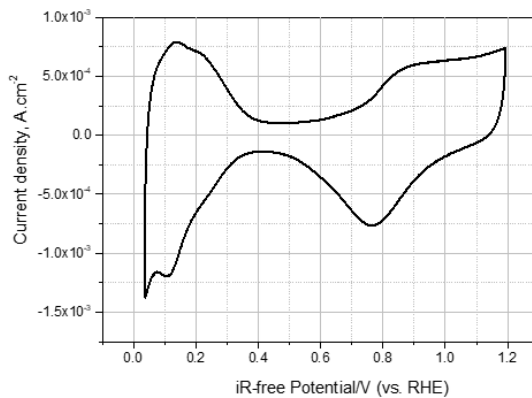
Based on these results, the ORR **mass activity** determined at 0.9 V(vs. RHE) using the 5 mV/s anodic ORR curve was found to be **525 mA/mg<sub>Pt</sub>**.

**Specific activity** is **367  $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$**

ECSA =  $142 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## Cyclic Voltammetry of 25 nm PtC on GC



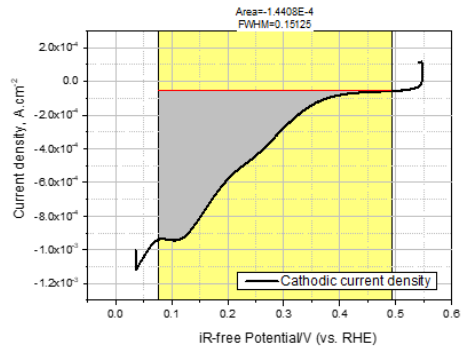
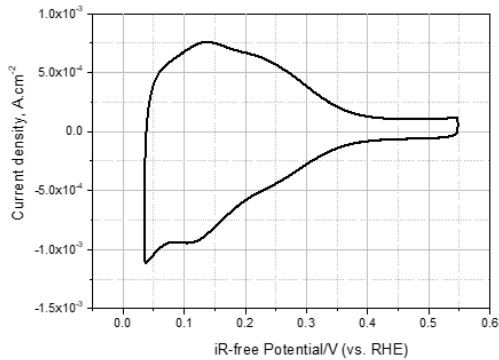
Normal-looking Pt Cv with all the expected features (Pt oxidation and reduction, and HUPD)

Experimental conditions: 0.1M HClO<sub>4</sub>, 25°C, 20mV/s

Pt loading: 8.8  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  or 1.72  $\mu\text{g}/\text{disk}$ , where the disk diameter is 5 mm (SA: 0.196  $\text{cm}^2$ ). Pt loading provided by Anna is 8.8  $\mu\text{g}/25\text{nm}/\text{cm}^2$ .

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

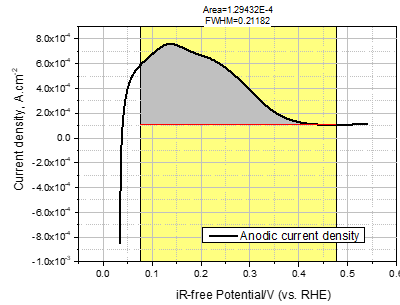
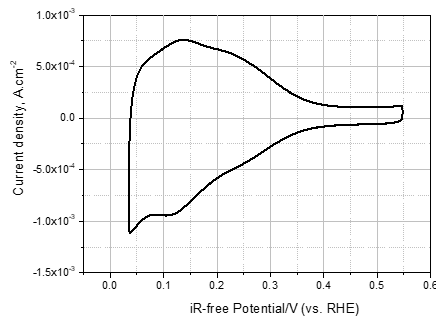
## HUPD



Area under the curve:  $1.4408E-4$   
 Cathodic HUPD charge:  $1.4408E-4$   
 $/0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1} = 7204 \mu\text{C}$   
 Which corresponds to a total Pt surface area of ca.  $33 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## HUPD



Area under the curve:  $1.29432E-4$   
 Anodic HUPD charge:  $1.29432E-4$   
 $/0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1} = 6471 \mu\text{C}$   
 Which corresponds to a total Pt surface area of ca.  $29 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$

$$\text{Roughness factor} = (\text{HUPD}_{\text{Cathodic}} + \text{HUPD}_{\text{Anodic}})/2 = 31 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## Estimation of Particle Size Diameter from HUPD

$$(\text{HUPD}_{\text{Cathodic}} + \text{HUPD}_{\text{Anodic}})/2 = 31 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

$$\text{Pt loading: } 8.8 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{disk}}$$

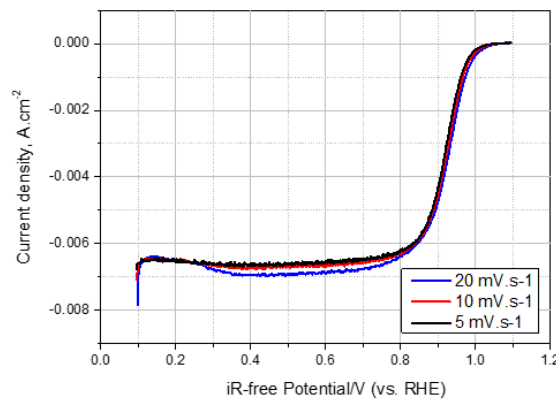
$$\begin{aligned} \text{Specific surface area} &= (31 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{disk}})/(8.8 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2_{\text{disk}}) \\ &= \text{ca. } 352 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Theoretical particle size diameter (nm)} &= 6000/(352 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}} \cdot 21.45 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^3) \\ &= \text{ca. } \mathbf{0.8 \text{ nm}} \end{aligned}$$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

Department of Chemistry  
Chair of Technical Electrochemistry

## ORR Activity Determination via RDE Technique



Based on these results, the ORR **mass activity** determined at 0.9 V(vs. RHE) using the 5 mV/s anodic ORR curve was found to be **1967 mA/mg<sub>Pt</sub>**.

**Specific activity** is **558  $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$**

ECSA =  $352 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$

Dr. Hany A. El-Sayed (TUM)

## Додаток Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор



О.Щербатюк

20 січня 2021 р.

### АКТ

**про впровадження результатів дисертаційної роботи Островерх А.С.  
за темою «Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів  
для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом  
та зниженим вмістом благородних металів»**

Ми, що нижче підписалися, представники ТОВ «Гідроген системс інжиніринг», а саме: генеральний директор Олександр Щербатюк, заступник генерального директора, к.е.н., Наталія Засць, провідний інженер Олена Какотко, склали цей акт про впровадження системи для перевірки ефективності паливних комірок з активною площею поверхні 3 см<sup>2</sup>. В основу системи для перевірки ефективності паливних комірок покладені результати дисертаційної роботи Островерх А.С. (глава 3), а саме використання різної глибини газових каналів інтерконектів паливної комірки та використання електродів паливної комірки з наднизьким вмістом благородних металів у довготривалих тестах на деградацію каталітичного шару. Дана система має покращені показники питомої потужності, оскільки оптимізована глибина газових каналів інтерконектів паливної комірки.

Впроваджена система буде використовуватись для науково-дослідних перевірок матеріалів паливної та електролізної комірок в діапазоні температур від кімнатної до 600°C.

Розроблені методи покрокового аналізу окремих частин паливної та електролізної комірок (глава 3-5) дозволяють виділити матеріали та деталі, на яких можуть зосередитись виробники своєї продукції для впровадження чи реалізації товарів з використанням технології на паливних та електролізних комірках.

Заступник генерального директора, к.е.н. \_\_\_\_\_

Н. Засць

Вик.: пров. інженер О.В. Какотко

## Додаток В



### АКТ

про дослідно-виробничі випробування електродів паливної комірки  
з каталітично-активним матеріалом CeOx-Pt та Pt

Комісія у складі: Голови – генерального директора ТОВ «Гідроген системс інжиніринг» Щербатюка Олександра Миколайовича та членів комісії – провідного інженера Какотко Олени Володимирівни, провідного інженера Чутової Світлани Вікторівни засвідчує, що в період з 01.10.2020р по 11.11.2020 в умовах ТОВ «Гідроген системс інжиніринг» проводились виробничі випробування зразків електродів паливної комірки з каталітично активним матеріалом CeOx-Pt із зниженим вмістом благородних металів, отриманими методом магнетронного напылення, що були розроблені Островерх А.С. в рамках проекту EU FP7-PEOPLE-2010-IRSES Marie Curie Action "International Research Staff Exchange Scheme" FUNPROB PIRSES-GA-2010-269169. Випробування проводились в комірці FC-01-02 компанії ElectroChem з активною площею поверхні 1 см<sup>2</sup> за протоколом EU Harmonised Test Protocols For PEMFC MEA Testing in Single Cell Configuration.

Результати випробування показали, що присутність оксиду церу на поверхні платини (1,7 мкг Pt см<sup>-2</sup>, 8,5 мкг Pt см<sup>-2</sup>) в матеріалі CeOx-Pt, який формує каталітичний шар анода паливної комірки з полімерним електролітом характеризується стабільними вихідними електричними характеристиками паливної комірки. На відміну від чистої платини, не було зафіксовано зниження густини струму протягом 150 годинного тесту в режимі постійного струму 0,2 А см<sup>-2</sup> та в режимі циклювання 0,2А см<sup>-2</sup> / вимк. з інтервалами по 30 хв. Кожний. Додатково було проведено порівняння з комерційним анодом паливної комірки (Alfa Aesar, 400 мкг Pt см<sup>-2</sup>). Зразки показали ідентичну поведінку до комерційного зразка. Відмічено високу достовірність даних по стабільності вихідних електричних характеристик матеріала CeOx-Pt з кількісним вмістом платини від 1,7 мкг Pt см<sup>-2</sup> при тестуванні в різних умовах.

Технології формування структури каталітичного шару електродів паливної комірки можуть бути рекомендовані для використання в системах на паливних комірках і мають потенційний інтерес для ТОВ «Гідроген системс інжиніринг»

Голова комісії

О.М. Щербатюк

Члени комісії

О.В. Какотко

С.В. Чутова

## Додаток Г



**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Ректор Івано-Франківського  
національного технічного університету  
нафти і газу

Крижанівський Є.І.

« 20 » січня 2021 р.

### АКТ

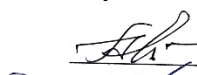
щодо впровадження результатів  
дисертаційної роботи Островерх Анни Сергіївни за темою  
«Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та  
електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних  
металів»

Ми, хто поставили свої підписи: завідувач кафедри загальної та прикладної фізики доктор фізико-математичних наук, професор Галушак М.О., доцент кафедри загальної та прикладної фізики кандидат технічних наук, доцент Басараба Ю.Б., склали цей акт і свідчимо, що результати досліджень дисертаційної роботи Островерх А.С. за темою «Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів» використовуються нами у навчальному курсі «Основи водневої енергетики», який здійснюється на кафедрі загальної та прикладної фізики Інституту архітектури, будівництва та енергетики Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

Дисципліна «Основи водневої енергетики» викладається студентам, які навчаються за освітньо-професійною програмою «Фізика новітніх джерел енергії» на здобуття ступеня бакалавра за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». Метою вивчення дисципліни є набуття здобувачами компетенцій щодо розв'язання складних спеціалізованих задач та практичних проблем у галузі водневої енергетики та паливних комірок, що передбачає застосування теорій та методів фізики, математики та інженерії і характеризується певною невизначеністю умов.

На нашу думку, розроблені А.С. Островерх методи матеріалознавчого аналізу окремих частин паливної та електролізної комірок і оптимізації їхньої будови дозволять виокремити матеріали та частини конструкцій паливно-комірчанних батарей, на яких мають зосередитись розробники і виробники енергетичних систем з метою покращення їхніх технічних і екологічних показників, здешевлення самих комірок та їхнього виробництва, подовження терміну їхньої експлуатації тощо. Саме цим робота А.С. Островерх є актуальною і важливою, а тому доцільною до вивчення і впровадження.

Зав. кафедри загальної та прикладної фізики

 (Галушак М.О.)

Доцент кафедри загальної та прикладної фізики

 (Басараба Ю.Б.)

Додаток Д

**УКРАЇНСЬКА ІНДУСТРІАЛЬНА КОМПАНІЯ**  
**ІННОВАЦІЙНЕ ПІДПРИЄМСТВО**  
**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ**



Україна, 61066, м. Харків  
проспект Московський, 269  
факс: +38-0572-92-8358  
E-mail: uic100@ukr.net

Вих. № 13/1 від 10.03 2021 р.

**АКТ**

щодо впровадження науково-технічних результатів  
дисертаційної роботи А.С. Островерх за темою  
«Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної  
та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом  
благородних металів»

Ми, хто затвердив і нижче підписався, а саме: директор ТОВ «ІП «УІК»  
І.В. Гордубей, підтверджуємо цим Актом, що результати дисертаційної роботи  
А.С. Островерх є надзвичайно актуальні для розвитку технологій паливних комірок  
і важливими для впровадження їх в усі галузі економіки України.

Паливні комірки поки що є мало відомими в Україні. Скорочення  
споживання вуглеводнів за допомогою паливних комірок є здатним не тільки  
позбавити Україну залежності від імпортованих нафти та газу, а суттєво скоротити  
викиди двоокису вуглецю та шкідливих речовин у повітря, що не може бути  
здійснене при використанні традиційних засобів виробництва корисних видів  
енергії – тепла та електрики. Тому здешевлення паливно-комірчаних технологій за  
рахунок значного скорочення їхньої потреби у платині та інших дорогоцінних  
металів каталітичного призначення, що й пропонується у дисертації А.С.  
Островерх, і розроблення на цій основі відповідного енергетичного обладнання є  
надзвичайно актуальним рішенням. Саме це й є потрібним ТОВ «Інноваційне  
підприємство «Українська індустріальна компанія».



Серед отриманих результатів найважливішими, на нашу думку, в роботі А.С. Островерх є:

1. Значне зниження вмісту платини та інших дорогоцінних металів у електродах полімерних паливних комірок.
2. Оптимізація структури комірок, результатом чого стало не тільки зниження кількості платини в електродах комірок, а й помітне покращення показників усієї ефективності електрохімічного перетворення водню та кисню в електрику і воду та стабільності роботи самих паливних комірок.

Розроблений А.С. Островерх підхід щодо оптимізації структури анодного і катодного електродів паливних і електролізних комірок може і має бути покладений в основу подальшого вдосконалення технології не тільки полімерних, а й керамічних паливних комірок і організації на цій основі виробництва паливно-комірчаного енергетичного обладнання зі значним терміном експлуатації в Україні, які могли б бути використані в різноманітних транспортних засобах від велосипедів до залізничних локомотивів, електрогенераторів для живлення електрообладнання широкого профілю, тощо.

Отримані в дисертації А.С. Островерх результати мають і безпосередній інтерес для ТОВ «Інноваційне підприємство «Українська індустріальна компанія», оскільки ми працюємо над запровадженням паливно-комірчанних енергетичних систем на транспорті, та в живленні різного електрообладнання. Очевидно, що здобутки А.С. Островерх мають бути запроваджені вже у найближчому майбутньому у розбудові в Україні високоефективної і екологічно чистої Водневої Економіки.

Директор ТОВ «ІП «УІК»



І.В. Гордубей

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

**Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Johánek V. Mass spectrometry of polymer electrolyte membrane fuel cells / V Johánek, **A. Ostroverkh**, R Fiala, A Rednyk, V Matolín // Journal of analytical methods in chemistry.- 2016. V. 2016, Article ID 6097285 (*Особистий внесок здобувача: створення методики мас-спектрометрії паливних комірок, проведення експерименту, аналіз отриманих даних*). <https://doi.org/10.1155/2016/6097285>
2. **Ostroverkh A.** Efficient ceria–platinum inverse catalyst for partial oxidation of methanol / A Ostroverkh, V Johánek, P Kůš, R Šedivá, V Matolín // Langmuir. - 2016. V. 32 No. 25. –P. 6297-6309 (*Особистий внесок здобувача: розробка та дослідження інверсного каталізатора, проведення експериментів методом термопрограмованої реакції, аналіз мас-спектрів, обробка та узагальнення результатів експериментальних досліджень, написання тексту та підготовка ілюстрацій*). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01316>
3. Kůš P. Magnetron sputtered Ir thin film on TiC-based support sublayer as low-loading anode catalyst for proton exchange membrane water electrolysis / P. Kůš, **A. Ostroverkh**, K. Ševčíková, I. Khalakhan, R. Fiala, T. Skála, N. Tsud // International Journal of Hydrogen Energy. -2016. V. 41, No. 34. –P. 15124-15132 (*Особистий внесок здобувача: розробка та створення шару TiC методом чорнил, адаптація методу гарячого пресування для переносу тонкоплівкового шару на мембрану, оптимізація досліджень для застосування в електролізері протон-провідного типу, обробка результатів експериментальних досліджень*). <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.ijhydene.2016.06.248>
4. Khalakhan I. Candle soot as efficient support for proton exchange membrane fuel cell catalyst / I. Khalakhan, R. Fiala, J. Lavková, P. Kůš, **A. Ostroverkh**, M. Václavů, M. Vorokhta, I. Matolínová, V. Matolín // Fuel Cells. -2016. V. 16, No. 5. – P. 652-655(*Особистий внесок здобувача: оптимізація мікропоруватого шару та каталізатора, експериментальні дослідження паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, підготовка ілюстрацій*) <https://doi.org/10.1002/fuce.201600016>
5. **Ostroverkh A.** Optimization of Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, V. Johaneck, P. Kus, I. Khalakhan, M. Vaclavu, R.. Fiala, Y. Ostroverkh, V. Matolin // ECS Transactions. – 2017. V. 80 (8). – P.839-845 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, підготовка зразків, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*) <https://doi.org/10.1149/08008.0839ecst>.

6. **Ostroverkh A.** Novel Fuel Cell MEA Based on Pt-C Deposited by Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, V. Johánek, M. Dubau, P. Kus, K. Veltruska, M. Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh, V. Matolin // ECS Transactions. – 2017. V. 80 (8). – P. 225-230 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка подвійного каталізатора методом магнетронного напилення, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). <https://doi.org/10.1149/08008.0225ecst>
7. Rednyk A. Hydrogen production via methanol oxidation on platinum oxide thin film catalyst: Influence of methanol-to-oxygen ratio / A. Rednyk, **A. Ostroverkh**, V. Johánek // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. V. 42, No. 49. –P. 29254-29261 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та термопрограмованої реакції, пошук і аналіз літературних даних*). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.052>
8. **Ostroverkh A.** Efficient Pt-C MEA for PEMFC with Low Platinum Content Prepared by Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, V. Johánek, M. Vaclavů, B. Šmíd, K. Veltruská, Y. Ostroverkh, R. Fiala, V. Matolín // Fuel Cells. – 2018. V. 18. No. 1 – P. 1-6 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка подвійного каталізатора методом магнетронного напилення, розробка та оптимізація параметрів роботи паливної комірки, визначення режимів роботи, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). <https://doi.org/10.1002/fuce.201700137>
9. Johánek V. Vapor-feed Low Temperature Direct Methanol Fuel Cell with Pt and PtRu Electrodes: Chemistry Insight / V. Johánek, **A. Ostroverkh**, R. Fiala // Renewable energy. – 2019. V. 138. –P. 409-415(*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, створення методики мас-спектрометрії паливних комірок, визначення та пошук каталізатора для газової фази метанольної паливної комірки, розробка та оптимізація параметрів роботи метанольної паливної комірки в умовах перенасичення палива, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, підготовка ілюстрацій*). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.109>
10. **Ostroverkh A.** Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering / **A. Ostroverkh**, V. Johánek, M. Dubau, P. Kůš, I. Khalakhan, B. Šmíd, R. Fiala, M. Vaclavů, Y. Ostroverkh, V. Matolín // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. V. 44, No. 35. – P. 19344-19356(*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі,*

- підготовка зразків, розробка структури електродів паливної комірки, розробка каталітичного шару електродів паливної комірки без вмісту йономеру, розробка та оптимізація мікропоруватого шару паливної комірки, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.206>
11. **Ostroverkh A.** Ionization of guanine, adenine and thymine molecules by electron impact / **A. Ostroverkh**, A. Zaviropulo, O. Shpenik // EPJD. – 2019. V. 73, No. 38. *(Особистий внесок здобувача: аналіз задачі, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90532-3>
  12. Polášek J. Methanol oxidation on pure and platinum-doped tungsten oxide supported by activated carbon / J. Polášek, V. Johánek, **A. Ostroverkh**, K. Mašek // Material Chemistry and Physics. – 2019. V. 228. – P. 147-159 *(Особистий внесок здобувача: оптимізація параметрів каталітичного шару, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії, пошук і аналіз літературних даних, підготовка ілюстрацій).*  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.042>
  13. Kúš P. Magnetron sputtered thin-film vertically segmented Pt-Ir catalyst supported on TiC for anode side of proton exchange membrane unitized regenerative fuel cells / P. Kúš, **A. Ostroverkh**, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Kosto; B. Šmíd, Y. Lobko, Y. Yakovlev, J. Nováková, I. Matolínová, V. Matolín // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. V. 44, No. 31. – P. 16087-160-098 *(Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка подвійного каталізатора рознесеного за допомогою додаткового шару TiC, оптимізація параметрів і режимів роботи паливної комірки та електролізера, проведення експериментальних досліджень методом мас-спектрометрії та дослідження з ефективності паливної комірки та електролізера, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.216>
  14. **Ostroverkh A.** Durable ultra-low-platinum ionomer-free anode catalyst for hydrogen proton exchange membrane fuel cell / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, P. Kúš, S. Haviar, M. Václavů, B. Šmíd, R. Fiala, Y. Yakovlev, Y. Ostroverkh, V. Johánek // International Journal of Energy Research. – 2020. V. 44, No. 6.- P. 4641-4651 *(Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка та оптимізація параметрів роботи паливної комірки, визначення режимів роботи, проведення експериментальних досліджень з ефективності паливної комірки, пошук і аналіз літературних даних, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).* <https://doi.org/10.1002/er.5245>

15. Островерх Є.М. Механічна поведінка та електрична провідність оксидцинкової кераміки / Полішко І.О., Бродніковський Д.М., Коваленко Л.Л., Самелюк А.В., Васильєв О.Д., **Островерх А.С.** // *Успіхи українського матеріалознавства.* – 2020. №1. – С.46-55 (*Особистий внесок здобувача: постановка та аналіз задачі, розробка та оптимізація параметрів, проведення експериментальних досліджень, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*)

**Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях**

16. Rednyk A. Methanol partial oxidation over Pt/CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/Pt catalysts / A. Rednyk, **A. Ostroverkh**, V. Johaneck, V. Matolin, P. Kush, R. Pavlikova // COST CM1104 meeting, Barcelona, Spain. – 2014. –Р. 69. (Очна участь)
17. **Ostroverkh A.** Mass-spectrometry of Fuel cell / **A. Ostroverkh**, V. Johaneck, R. Fiala, V. Matolin // ChipCAT meeting “Low-precious-metal-content catalysts for PEM fuel cells” workshop, Dijon, France. – 2015. (Очна участь)
18. **Ostroverkh A.** Nanoparticle-layer substrate for Low Pt content PEMFC catalysts / **A. Ostroverkh**, P. Kush, M. Dubau, V. Matolin // Book of abstracts. Hydrogen days, Prague. Czech Republic. -2016. (Очна участь)
19. Matolin V. Plasma Assisted Preparation of Low Pt Content Proton Exchange Membrane Fuel Cell Anode Catalysts / V. Matolin, M. Dubau, J. Lavkova, **A. Ostroverkh**, I. Matolinova // The Electrochemical Society Meeting, Book of abstracts, Hawaii, USA. – 2016. (Заочна участь)
20. **Ostroverkh A.** Low Pt Catalyst for URFC / **A. Ostroverkh**, P. Kush, V. Matolin // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2017, Ужгород, Україна. – 2017. (Очна участь)
21. **Ostroverkh A.** Low Pt Catalyst for Anode PEMFC / **A. Ostroverkh**, V. Johaneck, M. Dubau, K. Veltruska, V. Matolin // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2017, Ужгород, Україна. – 2017. (Очна участь)
22. **Ostroverkh A.** Low Pt Catalyst for Anode PEMFC via Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, V. Johaneck, P. Kush, M. Vaclavu, I. Khalakhan, V. Matolin // **A. Ostroverkh**, V. Johaneck, , K. Veltruska, V. Matolin Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2017, Ужгород, Україна. – 2017. (Очна участь)
23. **Ostroverkh A.** Low Pt anode for PEMFC / **A. Ostroverkh**, M. Dubau, P. Kush, M. Vaclavu, V. Johaneck, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Ostroverkh, V. Matolin // Books of abstracts, WHTC, Prague, Czech Republic. – 2017. (Очна участь)
24. **Ostroverkh A.** Low Pt MEA for PEMFC / **A. Ostroverkh**, P. Kúš, M. Dubau, M. Vaclavu, I. Khalakhan, Y. Yakovlev, R. Fiala, Y. Ostroverkh, I. Matolinova, V. Matolin // Book of abstracts, IUMRS ICAM, Kyoto, Japan. -2017. (Очна участь)
25. Matolin V. Low Pt Content Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack / V. Matolin, R. Fiala, M. Dubau, A. Ostroverkh, J. Lavkova, P. Kush, M. Vaclavu // Electrochemical Society Meeting Abstracts, Washington, USA. – 2017. (Заочна участь)

26. **Ostroverkh A.** Optimization of Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, V JohaneK, M Dubau, P Kus, K Veltruska, M Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh, V. Matolin // The Electrochemical Society Meeting Abstracts. Washington, USA. – 2017. (Очна участь)
27. **Ostroverkh A.** Novel Fuel Cell MEA Based on Pt-C Deposited by Magnetron Sputtering / **A. Ostroverkh**, V JohaneK, M Dubau, P Kus, K Veltruska, M Vaclavu, R. Fiala, B. Smid, Y. Ostroverkh, V. Matolin // The Electrochemical Society Meeting, Books of Abstracts. Washington, USA. – 2017. (Очна участь)
28. Matolin V. **Thin film catalyst MEA for proton exchange membrane fuel cell** / V. Matolin, Y. Yakovlev, **A. Ostroverkh**, I. Matolinova, M. Vaclavu, R. Fiala // WHEC Meeting Abstract, Brazil. – 2018. (Заочна участь)
29. **Ostroverkh A.** Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact / **A. Ostroverkh**, A. Zavilopulo, O. Shpenik // MPS, Meeting Abstract, Hungary. – 2018. (Заочна участь)
30. Kúš P. Ir/TiC/Pt Vs. Pt-Ir/TiC in Role of Magnetron Sputtered Thin-Film Catalyst for Anode of PEM Reversible Fuel Cell / P. Kúš, **A. Ostroverkh**, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Kosto, B. Šmíd, Y. Lobko, Y. Yakovlev, J. Nováková, I. Matolínová, and V. Matolín // The Electrochemical Society Meeting, Books of Abstracts. Dallas, USA. – 2019. – P.1447. (Заочна участь)
31. Островерх Є.М. Використання відновлювальних джерел енергії в умовах енергетичних систем України / Є.М. Островерх, **А.С. Островерх**, О.Д. Васильєв // XX Міжн. конф. "Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті", Київ. – 2019. – С. 136-138. (Очна участь)
32. **Островерх А.С.** Уніфікована реверсна паливна комірка / **А.С. Островерх**, П. Куш, Є. М. Островерх, О.Д. Васильєв, Ю.М. Солонін // XX Міжн. конф. "Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті", Київ. – 2019. – С. 190-193. (Очна участь)
33. **Островерх А.С.** Реверсна паливна комірка з полімерним електролітом / **А.С. Островерх**, Є.М. Островерх, О.Д. Васильєв, Ю.М. Солонін // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2019, Ужгород, Україна. – 2019. – С. 55-56. (Очна участь)
34. Островерх Є.М. Отримання енергії за допомогою паливної комірки / Є.М. Островерх, **А.С. Островерх**, О.Д. Васильєв // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2019, Ужгород, Україна. – 2019. – С. 57-58. (Очна участь)
35. **Островерх А.С.** Воднева паливна комірка з малим вмістом платини / **А.С. Островерх**, М. Дубау, Є.М. Островерх, П. Куш, Я. Новакова, А.М. Завілопуло, О.Д. Васильєв, Ю.М. Солонін // Міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2019, Ужгород, Україна. – 2019. – С. 59-60. (Очна участь)
36. **Ostroverkh A.** Pt in carbon layer as a stable catalyst for PEMFC / V. JohaneK, B. Smid, J. Novakova, Y. Ostroverkh, H.El. Sayed, Hubert A Gasteiger, V. Matolin,

- O.D. Vasylyev, Yu.M. Solonin // ICHMS-2019 "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Одеса, Україна. – 2019. (Заочна участь)
37. **Ostroverkh Y.** Reversible fuel cell in UPS Systems for aviation / Y. Ostroverkh, **A. Ostroverkh**, V. Vasylyev // Міжн. конф. The Ninth World Congress "AVIATION IN THE XXI-st CENTURY, 2020. – P.91 (ISBN: 978-605-80140-4-6) (Очна участь)
38. **Ostroverkh A.** Fuel cell catalytic layer design / **A. Ostroverkh**, Y. Ostroverkh, V. Vasylyev, Yu. M. Solonin // Міжн. конф. The Ninth World Congress "AVIATION IN THE XXI-st CENTURY, 2020. – P.92 (ISBN: 978-605-80140-4-6) (Очна участь)

**Апробація роботи.** Результати роботи доповідалися на таких наукових конференціях: COST CM1104 meeting, Spain, 2014 (стендова доповідь); ChipCAT meeting "Low-precious-metal-content catalysts for PEM fuel cells" workshop, France, 2015 (усна доповідь); Hydrogen days, Czech Republic, 2016 (усна доповідь); The Electrochemical Society Meeting, USA, 2016 (усна доповідь); ІЕФ-2017, Україна, 2019 (усна доповідь); IUMRS ICAM, Japan, 2017 (усна доповідь); The Electrochemical Society Meeting, USA, 2017 (усна доповідь); WHEC Meeting, Brazil, 2018 (усна доповідь); The Electrochemical Society Meeting, USA, 2019 (усна доповідь); XX Міжнародна конференція "Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті", Україна, 2019 (усна доповідь); ІЕФ-2019, Україна, 2019 (усна доповідь); ICHMS-2019 "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Україна, 2019 (усна доповідь); the Ninth World Congress "AVIATION IN THE XXI-st CENTURY, Україна, 2020 (он-лайн доповідь).

## Подяки

Науковий шлях – це титанічна робота, аналіз результатів та подолання перешкод, що стало можливим лише за підтримки мого чоловіка Островерха Євгенія Миколайовича.