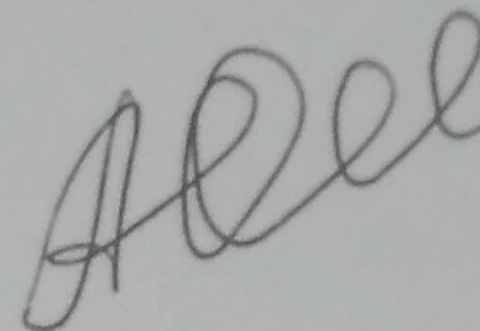


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА



ОСТРОВЕРХ АННА СЕРГІЇВНА

УДК 620.92 + 544.6.076.324

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

05.02.01 – Матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ - 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України.

**Науковий консультант:** доктор фізико-математичних наук, професор  
Васильєв Олександр Дмитрович  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
провідний науковий співробітник

**Офіційні опоненти:** академік НАН України, доктор технічних наук, професор  
Пріхна Тетяна Олексіївна  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля  
завідувач відділу

член-кор. НАН України, доктор хімічних наук, професор  
Завалій Ігор Юліанович  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН  
України  
завідувач відділу

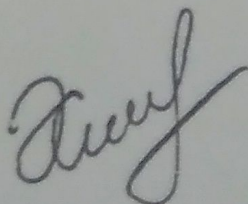
доктор технічних наук, професор  
Софронков Олександр Наумович  
Одеський державний екологічний університет  
завідувач кафедри

Захист дисертації відбудеться «31» серпня 2021 р. об 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано «30» липня 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат технічних наук



Хоменко О.В.



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми:

На межі ХХІ століття проблеми нераціонального споживання ресурсів планети становлять загрозу самому існуванню 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 науково-технічною проблемою. Тому створення нових екологічно чистих джерел енергії обумовлює гостру потребу в розробленні нових матеріалів, серед яких найперспективнішими є матеріали для водневої енергетики, оптимізація і виробництво паливно-комірчаних пристроїв використання водню та виробництво самого водню, що і є першочерговим завданням дослідників щодо широкого запровадження їх у повсякдення.

Перевагами електрохімічного перетворення палива над використанням спалювання викопного палива для отримання енергії є енергоефективне пряме, одноетапне перетворення хімічної енергії, яка міститься у паливі, у електричну і теплову енергію з використанням паливних комірок (ПК). Для задоволення зростаючого попиту на енергію потрібно використати усі існуючі можливості «зеленої» енергії для виробництва водню, а саме сонячну енергію, геотермальну енергію, енергію біомаси, енергію вітру, гідроенергетику та енергію океану.

Одною з найефективніших технологій з отримання водню є використання електролізера на основі кераміки – керамічної електролізна комірка (КЕК). При наявності електроенергії з відновлюваних джерел, отримання зеленого водню є високоефективним. Процес електрохімічного перетворення в КЕК зазвичай відбувається за високих температур 700 – 900 °С. Особливістю такого електролізера є можливість його використання як керамічної паливної комірки (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, паливно-комірчані електролізери поділяються за типом використовуваного електроліту. У комірниці лужного електролізера електроліт виготовляється з рідких розчинів NaOH або KOH, таким чином, що OH<sup>-</sup> стає носієм 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, та електродів з каталітичними металами,

платини, іридію тощо. 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; менш поширеною є 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 цих технологій потрібно вирішити ряд завдань, і головне з них базується на зменшенні вмісту благородних металів. За даними Міністерства енергетики Сполучених Штатів Америки на 2020 рік, вміст платини для ПК з полімерним електролітом на паливному електроді (анод) має містити лише 25 мкг см<sup>-2</sup> і менше 100 мкг·см<sup>-2</sup> для кисневого електрода (катод). Усі комерційно доступні ПК перевищують ці значення на 1 – 2 порядки. Тому структурна оптимізація основних складових ПК та електролізної ПК, а саме – мембранного електродного комплексу (анод-електроліт-катод) за умов 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 Commision "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 розроблення 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 електродах ПК та в реверсному режимі від вмісту благородних металів.

2. Визначити структуру та фізико-хімічні властивості электродів ПК та електролізної комірки: 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 і тиску на електроди ПК за даних умов.

3. Відпрацювати метод магнетронного напилення і визначити технологічні параметри формування структури каталітичного шару электродів паливної та електролізної комірок.

4. Визначити головні чинники обмеження роботи ПК при мінімальному кількісному вмісті каталітично активного благородного металу в електродах ПК та електролізної ПК.

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

6. Розробити каталітично-активний шар электродів 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.

7. Розробити мембранний электродний 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 электродів з кількісним вмістом платини 0,8 – 4 мг см<sup>-2</sup>.

8. Розробити методику створення біфункціональних каталітичних матеріалів для реверсної паливної комірки без втрати ККД для кожного з процесів (ПК та електролізна ПК).

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

**Об'єкт дослідження:** електрохімічні процеси паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом в умовах зниженого вмісту благородних металів 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; композиції Pt-CeOx, 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.**

1. *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.

2. За результатами комплексних досліджень каталітично-активної платини на різних поверхнях мікропоруватого шару електродів паливної комірки *вперше* розроблено анод паливної комірки з кількісним вмістом платини  $0,85 - 8,5 \text{ мкг см}^{-2}$  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 платинових матеріалів не впливає на процеси в анодному електроді ПК.

3. Вперше розроблено інверсний каталітичний матеріал  $\text{CeO}_x\text{-Pt}$  з селективністю 100 % реакції утворення водню без шкідливого побічного продукту  $\text{CO}$  в діапазоні температур 350-550 K; 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 Pt, а сама реакція протікає, у першу чергу, за допомогою первинного розщеплення  $\text{C-H}$ .

4. 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 Ru з газовою подачею палива. За результатами досліджень впливу концентрації палива на Pt-Ru, Pt електродів метанольної паливної комірки на вихідну питому потужність створено методику аналізу, яка базується на одночасній реєстрації продуктів виходу ПК 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.

5. 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.

6. Вперше визначено мінімальний вміст каталітично активної платини на електродах паливної комірки з полімерним електролітом, що складає  $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$  та  $34 \text{ мкг см}^{-2}$  відповідно, у випадку використання чистої платини методом магнетронного напилення. Максимальна питома потужність складає  $0,5 \text{ Вт см}^{-2}$  (тиск в середині паливної комірки становить  $1,5 \times 10^5 \text{ Па}$ , 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.)

7. *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.

8. *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 – 8,5 мкг 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 Вт см<sup>-2</sup>.



Такий поруватий матеріал забезпечує розвинену електроактивну поверхню, з коефіцієнтом електрохімічної активної поверхні  $352 \text{ м}^2 \cdot \text{г}_{\text{Pt}}^{-1}$ , 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. Johanek (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 M. Dubau та P. Kush (Карлов Університет), а дослідження структури отриманих зразків – спільно з M. Dubau, P. Kush, I. Калахан, J. Novakova (Карлов Університет). Кількісний хімічний аналіз проведено спільно з V. Johanek, 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 за умов окиснення та відновлення 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, стан наукової проблеми та її значущість, сформульовано мету та основні задачі дослідження.

У **першому розділі** розглянено основи водневої енергетики, визначено ролі паливної комірки та електролізера у циклі відновлювальної енергетики, вуглеводнів як палива при прямому електрохімічному перетворенні. З теоретичних робіт визначено багатостадійність процесів в реверсній паливній комірці. Обґрунтовано необхідність ідентифікації та оптимізації матеріалів в структурі електродів реверсної паливної комірки, а саме: необхідності точної оцінки їхньої активності для окремих реакцій окиснення та відновлення в умовах реальної роботи ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом. Для вирішення цього питання наголошено на необхідності дослідних методів та протоколів, які спрямовують до надійного вимірювання питомої та масової активності електрокаталізації водню та кисню в окисно-відновних реакціях водню та кисню, які являють собою складні багатоступеневі кроки.

Розглянено існуючі типи паливних комірок та електролізерів, проаналізовано стан сучасних досліджень, визначено перелік необхідних питань для реалізації задачі застосування та широкого впровадження технології паливних комірок. Визначено необхідність оптимізації фізико-хімічних властивостей структури кожного з електродів реверсної паливної комірки. Виділено основні кроки вирішення актуальної проблеми через дослідження та оптимізацію матеріалів та структури кожного з електродів УРПК із зниженим вмістом благородних металів.

У **другому розділі** роботи представлені основні методи досліджень та матеріали.

У **третьому розділі** роботи вирішуються питання пов'язані з формуванням складу та структури анодного та катодного електродів ПК з полімерним електролітом зі зниженим вмістом каталітично-активної платини та вихідними електричними характеристиками ПК на рівні комерційно доступних порошкових електродів. Для виконання поставлених завдань необхідно було оптимізувати кількісний склад платини для кожного з електродів ПК та структуру електродів ПК, визначити чинники, які обмежують успішне перетворення водневого палива, дослідити анодні та катодні процеси, з визначенням мінімально необхідної кількості благородного матеріала, сформуванню структури таких електродів, що забезпечує вихідну питому потужність комірки на рівні комерційно доступних електродів.

Дорогоцінні метали, такі як платина, іридій і рутеній, які є основою реакційної здатності процесів УРПК, мають суттєвий недолік, пов'язаний з обмеженням запасів та порівняно високою вартістю, що унеможливорює впровадження водневих технологій відновлюваної енергетики у широкомасштабних комерційних застосуваннях. У зв'язку з цим показано, що прикладаються величезні зусилля на розроблення нових електрокаталізаторів, щоб повністю або частково замінити дорогоцінні метали. Але з огляду літературних даних на даний час не існує заміни платини для забезпечення стабільної реакційної здатності в реальних умовах

ПК чи електролізної ПК, з іншого погляду, насамперед не вирішені саме питання оптимізації анодних та катодних процесів за мінімальної кількості каталітичного матеріала в реальних умовах ПК з полімерним електролітом.

З основних структурних складових електродів паливної комірки (електролізера) які впливають на процеси електрохімічного перетворення та питому потужність виділено: каталітичний шар, мікропоруватий шар, газодифузійний шар, геометрію газових каналів. На рисунку 1 показано СЕМ зображення перерізу стандартного (комерційно доступного) електроду (аноду чи катоду) ПК для протон-провідної паливної комірки з полімерним електролітом та модельне відображення такої структури. Наявність великої кількості каталітичного матеріалу ( $0,8 - 4 \text{ мг см}^{-2}$ ) у каталітичному шарі (рис. 1) електродів ПК забезпечує питому потужність на рівні  $0,5-1 \text{ Вт см}^{-2}$  в сучасних джерелах на паливних комірках. Для вирішення поставленої мети з оптимізації та формування складу та структури, визначення мінімально-необхідної кількості каталітично активного матеріалу електродів ПК обрано метод магнетронного напилення через можливість контрольованого нанесення матеріалів у кількості від  $0,1 \text{ мкг см}^{-2}$ . Також цей метод нанесення використовувався для досліджень електрохімічної активності матеріалів.

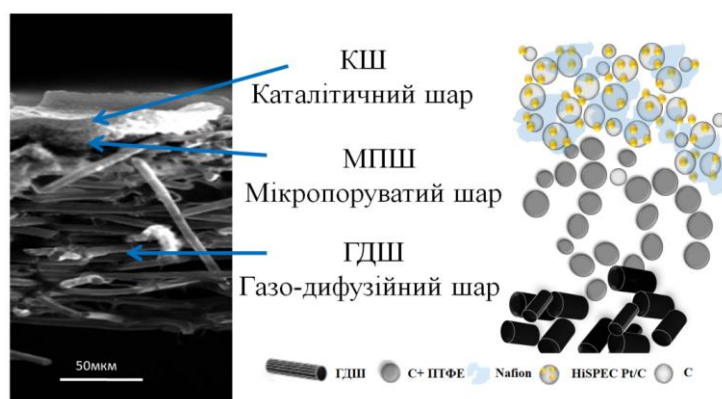


Рис. 1. СЕМ зображення перерізу електрода паливної комірки (ліворуч) та модельне відображення структури (праворуч).

З проведених досліджень щодо визначення структури електродів ПК для використання тонкоплівкового каталітичного шару автором розроблено та впроваджено методику створення мікропоруватого шару осадженням суспензії з розчину на основі наночастинок металу та гідрофобного компоненту тефлон ПТФЕ або ФЕП. Для можливості нанесення каталітичного шару на поверхню мембрани до мікропоруватого шару додавали гідрофільний компонент мембрани Nafion. Визначено необхідні параметри товщини підтримуючого шару, та його поруватість для впровадження у промисловість.

Виявилось, що найактивнішим каталітичним матеріалом, який було одержано методом магнетронного напилення, є каталітичний шар без застосування гідрофільного компоненту Nafion у мікропоруватому шарі та каталітичному шарі. Така структура при формуванні електроду також має

перевагу за рахунок зменшення омичного опору, високе значення якого згубно впливає на потенціал комірки вцілому.

Для досліджень каталітичної активності матеріалу платини, окрім модифікації поверхні мікропоруватого шару одержаних за допомогою розробленої технології, для збільшення активної поверхні каталітичного матеріалу був застосований метод магнетронного напилення. Зображення цих мікропоруватих шарів, одержаних за допомогою скануючого електронного мікроскопа представлено на рис. 2.

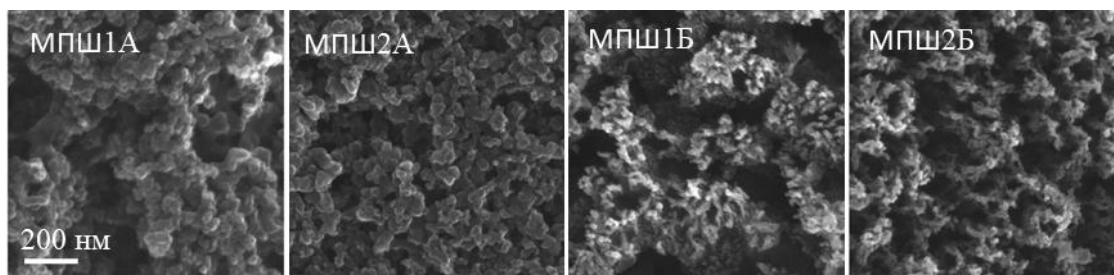


Рис. 2. СЕМ зображення поверхні мікропоруватого шару. МПШ1А та МПШ2А одержано осадженням суспензії з розчину, МПШ1Б, МПШ2Б за допомогою додаткового шару, сформованого методом магнетронного напилення (зображення представлені з однаковим збільшенням).

Використання методу магнетронного напилення при формуванні тонкоплівкового каталітичного шару з Pt у ПК без йономеру та без втрати потужності має значну перевагу при використанні малих кількостей (1 – 50 мкг см<sup>-2</sup>) благородного металу перед звичайними методами. Чотири різні підкладки на основі сформованих гідрофобних мікропористих вуглецево-тефлонових шарів (ПТФЕ або ФЕП) використали при дослідженнях тонкоплівкових каталітичних шарів з різним вмістом платини, в реальних умовах ПК з полімерним електролітом, в режимі подачі палива Н<sub>2</sub> / О<sub>2</sub> (рис 2).

Різниця між МПШ1А та МПШ2А полягає у використанні різних розмірів частинок гідрофобного компонента, ПТФЕ у випадку МПШ1А, та ФЕП для МПШ2А відповідно. За допомогою додаткового шару одержаного методом магнетронного напилення поверхні МПШ1А та МПШ2А були розвинені до МПШ1Б та МПШ2Б.

Схематичне пояснення формування структури каталітичного шару методом магнетронного напилення на різних типах підкладки зображено на рисунку 3.

На анодному електроді ПК такий каталітичний шар виявляє свою основну перевагу, тоді як на стороні катоду він може конкурувати з найсучаснішим Pt / С матеріалом лише при помірній питомій потужності, яка не перевищує 0,5 В см<sup>-2</sup> (рис. 4).

Як для анодного, так і катодного електродів ПК найбільша швидкість протікання анодних процесів була отримана при використанні мікропоруватого шару тип Б, який утворено методом магнетронного



напилення багат шарової структури  $\text{CeO}_x / \text{CN}_x$  на поверхню мікропоруватого шару тип А, який у свою чергу отримано з суміші наночастинок вуглецю та гідрофобного компоненту ФЕП. Цей комплексний матеріал дає одне з найвищих значень коефіцієнта використання каталітичного металу, що коли-небудь повідомлялося для електродів з низьким вмістом Pt. Високодисперсний платиновий матеріал, нанесений на цей проміжний шар, забезпечує стабільну питому потужність навіть при великих робочих потужностях (понад  $1,4 \text{ Вт см}^{-2}$ ), що у порівнянні з сучасними порошковими Pt / C матеріалами, дає суттєвий вииграш на 1 – 2 порядки при необхідності економії благородного металу.

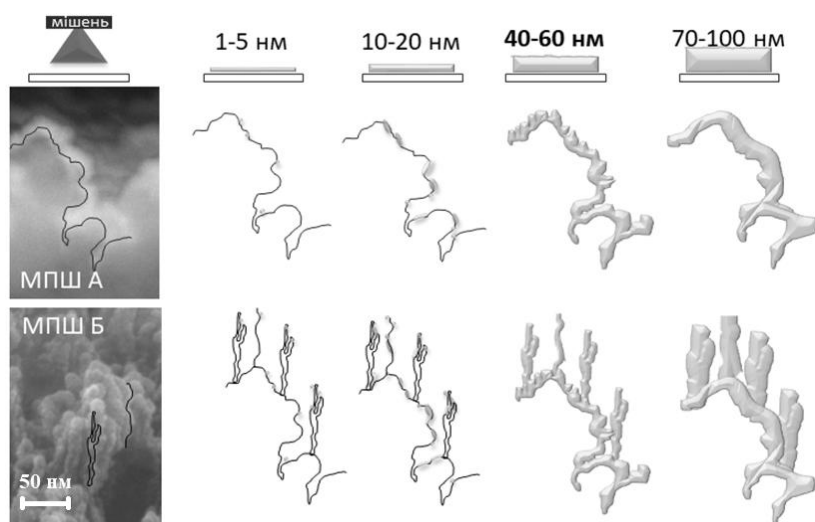


Рис. 3. СЕМ зображення перерізу МПШ А та Б типів (ліворуч) та модельне пояснення формування структури каталітичного шару методом магнетронного напилення для різних товщин плівки.

Одержана методом магнетронного напилення плівка платини товщиною 1 нм містить біля  $1,7 \text{ мкг см}^{-2}$  Pt.

Максимальна вихідна питома потужність була досягнута приблизно при кількості каталітичного матеріалу  $8 - 10 \text{ мкг см}^{-2}$  Pt на паливному електроді та  $50 - 85 \text{ мкг см}^{-2}$  Pt на кисневому електроді. Оптимальне використання платини з лише незначним зниженням абсолютної вихідної потужності ПК було отримано при кількісному вмісті Pt лише  $1,7 - 8,5 \text{ мкг см}^{-2}$  (анод) та  $30 - 50 \text{ мкг см}^{-2}$  (катод), що значно менше величини встановленої Міністерством енергетики США у  $125 \text{ мкг см}^{-2}$  на 2020 рік. Отриманий результат стабільної роботи (більше 2 000 годин безперервної роботи) ПК при вмісті платини у структурі анодного чи катодного електродів у декілька мкг на  $\text{см}^2$  продемонстровано вперше.

За допомогою розробленої методики одночасної реєстрації продуктів реакції ПК методом мас-спектрометрії та електрохімічних характеристик ПК окрім зареєстрованої високої реакційної здатності до окиснення водню (анод) тонкопліткових шарів Pt в робочих умовах паливної комірки, було встановлено дуже повільну деградацію тонкопліткових електродів з малим

вмістом каталітично-активної платини, який нанесений на вуглецевий прошарок легований азотом (МПШ Б). Отриманий результат підтверджує, що магнетронне напилення є точним, чистим і добре налаштованим методом приготування досить однорідних і високоефективних каталітичних шарів (без використання мономеру) для ПК з високою каталітичною активністю та низьким вмістом каталітичного матеріалу в діапазоні, що охоплює від десятих до сотень  $\text{мкг см}^{-2}$  Pt. Використовуючи даний метод, може бути значно зменшено вміст благородного металу в каталітичному шарі ПК у порівнянні зі звичайними порошковими Pt/C матеріалами без втрати вихідної потужності або довгострокової стабільності, яка експериментально визначена в цьому розділі.

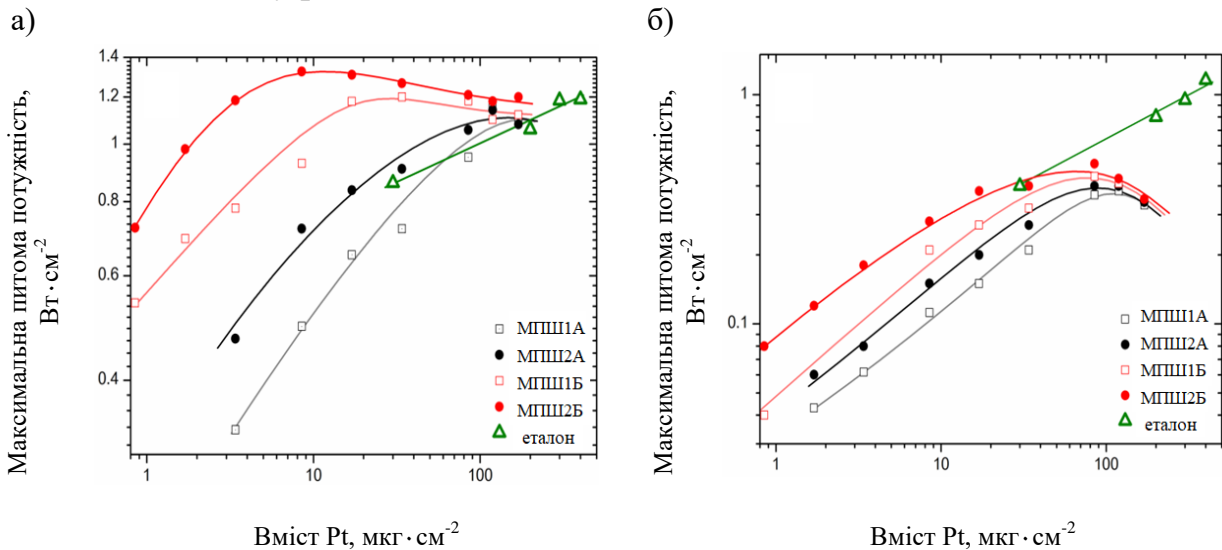


Рис 4. Залежність максимальної питомої потужності ПК з полімерним електролітом від питомої кількості Pt тонкоплівкових шарів Pt на аноді (а) та катоді (б) на різних поверхнях МПШ. Паливо  $\text{H}_2$  та окиснювач  $\text{O}_2$ . Зеленим (еталон) позначено питому потужність комерційних (порошкових електродів).

З аналізу каталітичного шару з платини на МПШ типів А та Б за спектрами X-ФЕС (рис. 5) визначено, що платина знаходиться в металевому стані, але помітно більша кількість йонної платини ( $\text{Pt}^{2+}$ ) спостерігається у зразках на поверхні МПШ Б, який містить вуглецевий прошарок легований азотом та  $\text{CeOx}$ . На всіх зразках платина виявлена переважно у металевому стані (дублет із складовою  $4f_{7/2}$  при 71,1 eV, що відповідає суцільній Pt, позначений  $\text{Pt}^0$ ). 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  $\sim 71,8 - 71,9$  eV (маркований  $\text{Pt}^{\text{NP}}$ ) характерний для металевих частинок розміром порядку нанометр (електронний розмір-ефект).

Зазвичай зменшення кількості платини в паливній комірці призводить до втрати питомої потужності, внаслідок зменшення кількості каталітично

активних центрів і як наслідок реакційної здатності до окиснення палива, а стабільність протікання анодних процесів суттєво падає за рахунок злипання наночастинок металевого каталізатора, їх міграції крізь мембрану, або відривання з поверхні підтримуючого шару, навіть протягом перших 24 годин тестів, які реєстрували для тонкоплівкових КШ (1-5 нм Pt) на підтримуючому шарі тип МПШ А, та еталонному зразку Pt / С (30 мкг см<sup>-2</sup> Pt). У випадку, використання багатокомпонентної структури CeOx-CNx при модифікації поверхні мікропоруватого шару, або незначне додавання CeOx поверх платини приводить до стабілізації каталітичної активності платини і її ефективної роботи навіть при вмісті 1 – 2 мкг на см<sup>2</sup>. Каталітичний шар з конфігурацією: Pt / CeOx / CNx / С + тефлон чи CeOx / Pt / С + тефлон є стабільним та активним. Стабілізація реакційної здатності до окиснення водню з розташуванням оксиду церію поверх КШ пояснюється в главі 3.

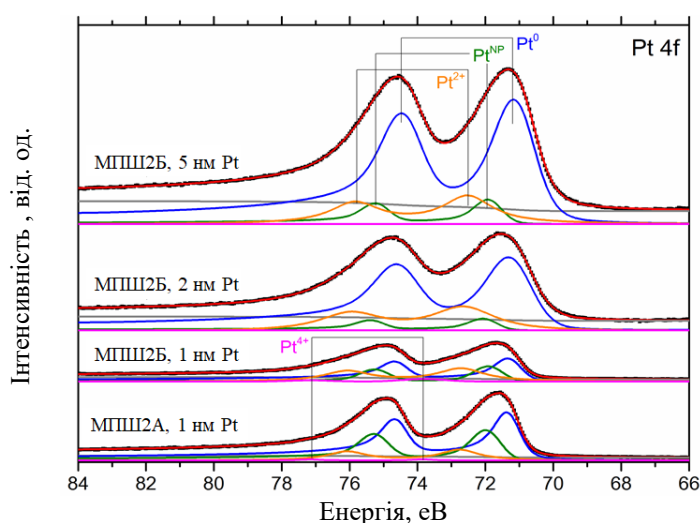


Рис. 5. Спектри х-ФЕС тонкоплівкових шарів платини: 1 нм (1.7 мкг) Pt на поверхні МПШ2А та платини на поверхні МПШ2Б у кількостях 1 нм (1.7 мкг), 2 нм (3.4 мкг), та 5 нм (8.5 мкг). Чорні точки являють собою дані експерименту, та криві ідентифікації (дублети позначені як Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>NP</sup>, Pt<sup>2+</sup> та Pt<sup>4+</sup>)

Пористі або високодисперсні металеві конструкції термодинамічно нестабільні, тому платина має природну схильність до впорядкування та злиття частинок при термічній або електрохімічній активації, але присутність CeOx в тонкоплівкових шарах паливних електродів ПК нівелює цей ефект та запобігає сильній взаємодії між платиною та вуглецевим шаром, упереджуючи скупчення каталітично-активних центрів. З теоретичних робіт, відомо що йонна платина в системі Pt-CeOx має на порядок вищу здатність до адсорбції водню ніж металева платина, яку визначаємо на всіх зразках, із збільшенням її вмісту в присутності шару CeOx-CNx (рис. 5) ймовірно, завдяки посиленому окисненню за рахунок переносу кисню від оксиду церію, але реакційна здатність окиснення водню в системі Pt / CeOx / CNx / С + тефлон збільшується завдяки більш

розвиненій поверхні мікропоруватого шару, а сам оксид церію не впливає на швидкість процесу. Оксид церію здатний інгібувати утворення оксиду Pt, що призводить до підвищення швидкості відновлення кисню, але високу реакційну здатність на кисневому електроді з тонкоплівковим шаром пов'язуємо в першу чергу зі збільшенням каталітично-активних центрів на більш розвиненій поверхні мікропоруватого шару тип Б.

Додатково при дослідженнях з оптимізації тонкоплівкового шару з платини в структурі електродів ПК було виявлено чутливість ПК до системи реєстрації в цілому. Наявність помилок або конструкторська недосконалість при конструюванні електричних засобів реєстрації вихідних характеристик складної електрохімічної ПК може бути легко виявлена за рахунок малого вмісту каталітичного матеріала, який є чутливим до перенапруги. Експериментально визначено, що наявний в системі реєстрації шкідливий струм (струм витоку) із значенням більше 10 – 20 мкА на одиницю площі мембранного комплексу (анод-мембрана-катод) впливає на дезактивацію каталітично-активних центрів. Каталітичний шар з вмістом платини 2 – 4 мкг на см<sup>2</sup> в структурі електрода ПК було дезактивовано протягом 0,5 – 10 годин при значеннях струму витоку 1 – 100 мА. Швидкість анодних процесів з тонкоплівковим електродом та комерційним катодом становила відношення 1 до 3,5, а у випадку обох електродів із зниженим вмістом каталітичної платини це відношення становило 2,25, що обмежувало максимальну питому потужність ПК обмеженням на кисневому електроді.

З визначення залежності вихідної потужності ПК від товщини мембрани, виявлено перевагу використання тонкоплівкового каталітичного шару, яка полягає в зменшенні омичного опору та зниження інтенсивності зволоження палива, що в промислових умовах надає перевагу, оскільки можливе зменшення затрат пов'язаних із зволоженням. Вперше проведено довготривалі тести для стабільного високоефективного анода водневої паливної комірки з вмістом каталітично-активної платини 1,7 мкг на см<sup>2</sup>. Стабільність та ефективність використання тонкоплівкового шару платини забезпечується за допомогою утвореної структури мікропоруватого шару з CeOx та CNx.

При мас-спектрометричних дослідженнях ефективності утворених структур електродів ПК, визначено більшу стійкість матеріала Pt–CNx до перенапруги комірки.

Швидкість травлення вуглецю на водневій стороні ПК становила майже на 2 порядки менше за інтенсивність, ніж на протилежній стороні передбачається, що аморфний вуглець (який також входить до складу комерційного порошкового каталітичного шару) виявляється схильним до корозії вже в робочому діапазоні паливної комірки 0,5 – 1В. На рисунку 6 представлена залежність швидкості травлення тонкошарових вуглецевих плівок на анодному та катодному електродах паливної комірки від робочого потенціалу для каталітично активних матеріалів Pt–CeOx та Pt, які сформовані методом магнетронного напилення на аморфний вуглець

(чорний) та вуглець легований азотом (червоний). У всіх випадках каталітичний шар складав еквівалент 10 нм Pt ( $17 \text{ мкг см}^{-2}$ ).

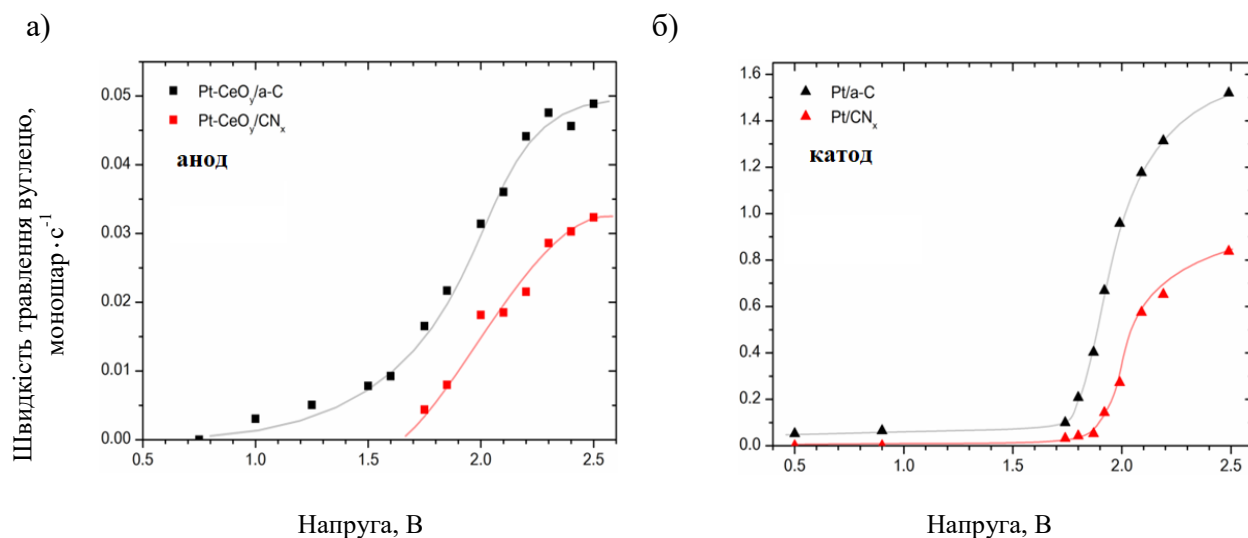


Рис. 6. Залежність швидкості травлення вуглецю на анодному а) та катодному б) електродах ПК від робочого потенціалу для Pt–CeO<sub>x</sub> та Pt.

Для подальшої оптимізації кількісного вмісту каталітичного матеріала на електродах ПК дослідження були зосереджені на отриманні високої реакційної катодного електрода ПК (відновлення кисню в реальних умовах електрохімічного перетворення). Каталітичний шар суцільної платини формували за допомогою часткового заміщення платини вуглецем. Поруватий каталітично-активний матеріал було вперше отримано методом одночасного напилення платини та вуглецю.

Платина в такому каталітичному шарі знаходиться переважно в металевому стані, але її кількість значно зменшено. ПЕМ зображення структури розробленого каталітично-активного матеріалу показано на рис. 7.

Стабільність каталітичної активності такого матеріалу підтверджується довготривалими тестами 24 – 900 год, а порувата структура дозволяє отримати питому потужність ПК до 1 Вт на см<sup>2</sup> за рахунок збільшення тиску палива в середині паливної комірки. Така структура каталітичного шару ПК виявилась активною не лише як для катодного, але і для анодного електродів ПК. При кількісному вмісті платини (анод + катод) лише 15 – 20 мкг на см<sup>2</sup> питома потужність ПК з полімерним електролітом досягає комерційних значень 1 Вт см<sup>2</sup>. Залежність вихідної питомої потужності ПК при використанні Pt–C поруватого матеріалу в структурі електродів ПК від тиску всередині комірки та температури показана на рис. 8.

Відомо, наприклад, що наночастинки платини, леговані іншими перехідними металами, є менш схильними до поверхневої дифузії порівняно з чистою Pt. Використання легуючого компонента може змінити характер розподілу наночастинок на підкладці. Наявність оксидів та аморфних фаз перехідного металу між частинками сплаву також може запобігти їх агломерації. У нашому випадку таку роль стабілізації дисперсності Pt бере



на себе вуглецева основа з магнетронним осадженням та утворенням оксидних основ із залишкової атмосфери.

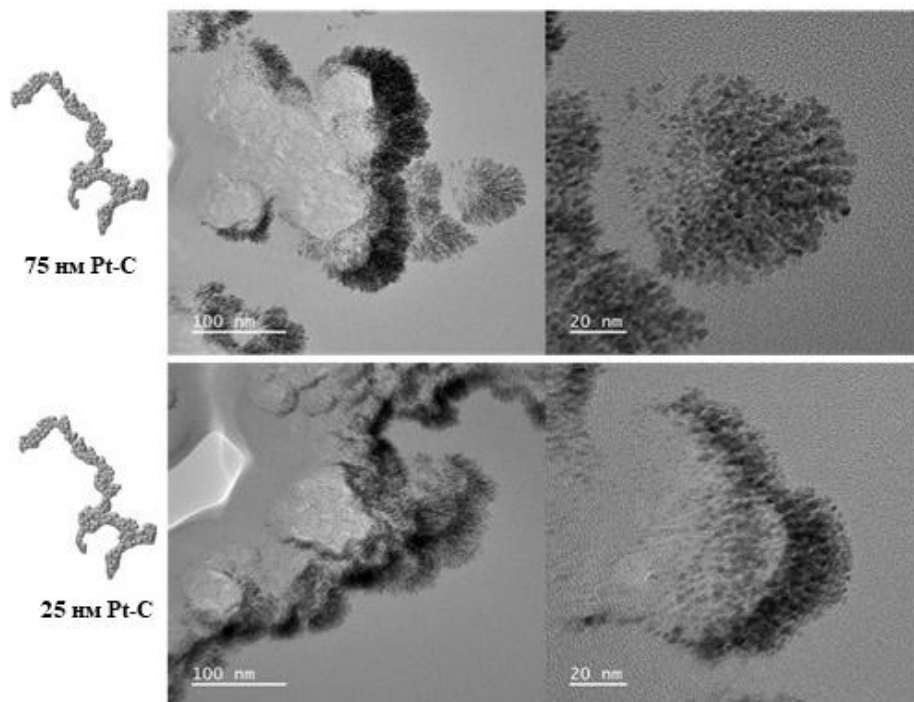


Рис. 7. Зображення TEM композиту Pt-C на підкладці Sigracet 29BC (товщина композиту Pt-C 25 нм і 75 нм).

З проведеного хімічного аналізу цього матеріала виявлена присутність зв'язаного вуглецю з азотом, гібридного вуглецю  $sp^2 / sp^3$  в спектрі C 1s що може вказувати на наявність графеноподібної структури вуглецю, яка в першу чергу пояснює стабільність каталітичної активності при довготривалих тестах та дослідженнях на корозію, які виявили незмінність досліджуваного матеріалу при нарузі до 2,5 В. Не було виявлено жодних слідів корозії такого композиту. 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) з х-ФЕС. Присутність азоту (CN) в структурі композиту, може розглядатись як допант n-типу, що призводить до утворення неупорядкованих вуглецевих наноструктур та / або дарує вуглецю електрони.

Зниження питомої потужності в циклі на стійкість та стабільність при постійному струмі спонукає розширити дослідження каталітично активного тонкоплівкового матеріалу Pt-C. Активність катодної реакції для матеріалу Pt-C відрізняється від того, що можна спостерігати для полікристалічної поверхні Pt. Ця різниця, скоріш за все, обумовлена відмінностями в поверхневій структурі та занадто сильною адсорбцією окисенованих компонентів на дуже дрібних частинках.

У нашому випадку для композиту Pt-C ми можемо розмірковувати про толерантні каталізатори, які завдяки механізму двофункціонального

каталізу, подвійні та потрійні каталітичні матеріали (зокрема, PtRu, PtNi, PtMo та ін.) характеризуються меншою напругою окиснення CO, ніж чиста платина.

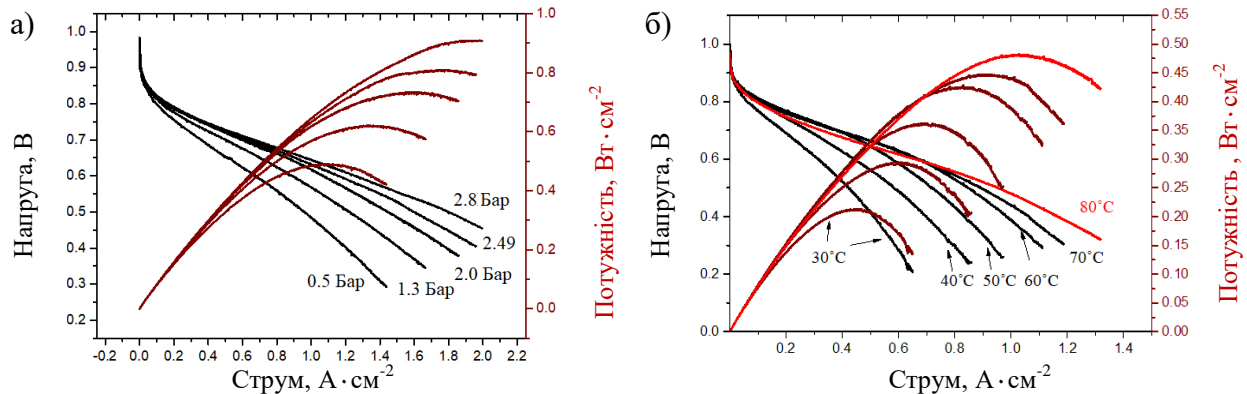


Рис. 8. Залежності вихідної питомої потужності ПК з тонкоплівковими електродами Pt-C від густини струму для різних значень тиску та температури. Вміст платини (анод + катод) складає 15-20 мкг на  $\text{cm}^2$ . Паливо  $\text{H}_2$ , окиснювач  $\text{O}_2$ .

Бажаний ефект легування Pt вуглецем, полягає в зміні геометричної структури, та в ослабленні енергії зв'язування ОН. Для кращого розуміння високої реакційної здатності тонкоплівкового шару Pt-C у конфігурації ПК, електроди були випробувані на активність реакції відновлення кисню за допомогою техніки обертового дискового електрода (ОДЕ).

Зазвичай, при дослідженнях нанорозмірних тонкоплівкових платинових матеріалів електрохімічна активність залежить від товщини плівки; вона є меншою за меншої товщини. У випадку поруватого композиту Pt-C, одержаного методом одночасного напилення, при дослідженнях методом обертового диску, активність каталітичного шару майже не змінюється від товщини. Криві анодної поляризації реакції відновлення кисню (катодні процеси) показані на рис. 9, а значення масової активності зведені в таблиці 1. Значення мас-активності для зразка, товщиною 25 нм, є найвищим за опубліковані та існуючі у продажу.

Одержаний матеріал забезпечує не лише високу реакційну здатність до анодних та катодних процесів ПК порівняно з комерційно наявними каталітичними матеріалами при значно менших кількостях платини 1 – 20 мкг проти 0,4 – 4 мг, але з оптимізації товщини каталітичного шару даного матеріалу (1 – 150 нм) визначено, що така порувата структура каталітичного шару може бути легко застосована у промисловому виробництві, оскільки в порівнянні з магнетронним напиленням чистої платини при збільшенні товщини Pt-C вихідна потужність катодного електрода залишається стабільною (рис. 4б). Додавання Fe, Co, Ni до розробленого композиту Pt-C під час магнетронного напилення дозволяє майже вдвічі знизити кількісний вміст платини, проте формування поруватої структури залишається лише для Fe та Ni.

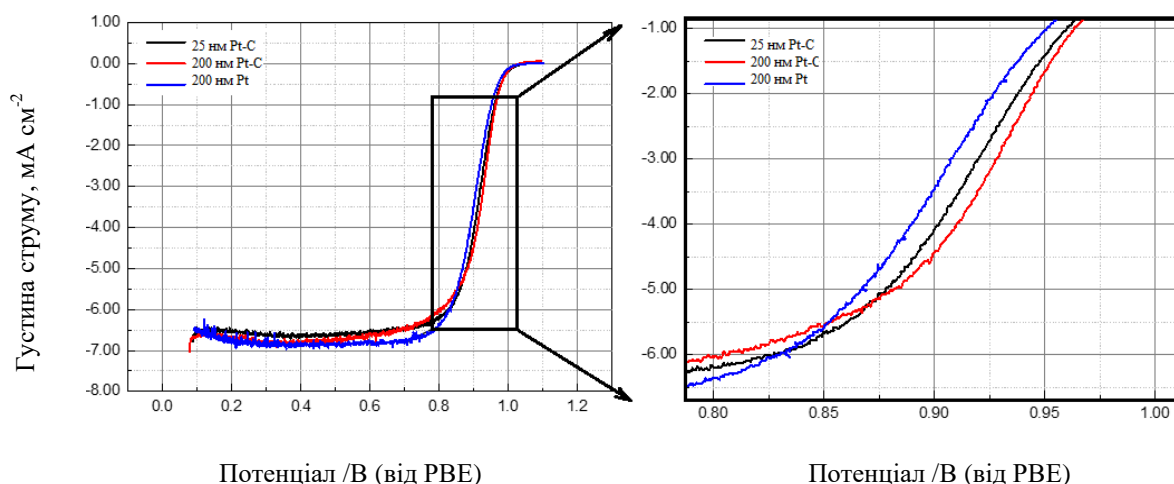

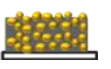
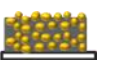
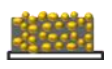


Рис. 9. Криві анодної поляризації реакції відновлення кисню в насиченому киснем 0,1 М  $\text{HClO}_4$  при швидкості 900 об / хв для зразків 200 нм Pt, 200 нм Pt-C і 25 нм Pt-C. Швидкість сканування: 5 мВ / с.

Таблиця 1

Електрохімічні характеристики матеріалів Pt та Pt-C

	200 нм Pt	200 нм Pt-C	50 нм Pt-C	25 нм Pt-C
				
<b>Вміст Pt на <math>\text{cm}^2</math></b>		70.4 мкг	17.6 мкг	8.8 мкг
<b>Коефіцієнт шорсткості поверхні</b>	$13 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$	$57.4 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$	$25 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$	$31 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$
<b>Електрохімічна активна поверхня</b>		$81 \text{ m}^2 \cdot \Gamma_{\text{Pt}}^{-1}$	$142 \text{ m}^2 \cdot \Gamma_{\text{Pt}}^{-1}$	$352 \text{ m}^2 \cdot \Gamma_{\text{Pt}}^{-1}$
<b>Масова активність</b>		$246 \text{ mA} \cdot \text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$	$525 \text{ mA} \cdot \text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$	$1967 \text{ mA} \cdot \text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$
<b>Специфічна активність</b>			$367 \text{ мкА} \cdot \text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$	$558 \text{ мкА} \cdot \text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$

При цьому, композит Fe-Pt-C виявив реакційну здатність до окиснення водню зі сталою швидкістю процесів (анод), на кисневому електроді було помічено зниження реакційної здатності до відновлювання кисню, яке пов'язуємо з можливим утворенням радикалів, таких як  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Для системи Ni-Pt-C реєстрували стабільне протікання реакції відновлення кисню з величиною питомої потужності еквівалентної для тонкоплівкової структури Pt-C, важливо відмітити що кількісний вміст платини знижено майже вдвічі.

У четвертому розділі описується розроблений метод одночасної реєстрації продуктів реакції та електрохімічних характеристик ПК за

допомогою квадрупольного мас-спектрометра та потенціостата. Дана методика також була використана при дослідженні впливу домішок  $\text{CeO}_x$ , кисню, азоту на каталітичний шар з чистої платини та при створенні інверсного каталізатора  $\text{CeO}_x\text{-Pt}$  для ефективного отримання водню при реакції часткової оксидації метанолу.

В ПК процеси на анодному та катодному електродах проходять складний шлях при електрохімічному перетворенні як визначено в главі 1 навіть при використанні простого палива водень та окиснювача кисень. А при переході на паливо з вуглеводнів такий процес є значно складнішим. Тому створення та дослідження каталітично-активних матеріалів з необхідними властивостями є науковою проблемою водневої енергетики. При дослідженнях вуглеводневого палива при електрохімічному перетворенні процеси стають більш складними. В ідеалі сценарій щодо утворення водню з метанолу при реакції його часткової оксидації, чи використанні метанолу у якості палива метанольної паливної комірки, не містить  $\text{CO}$ , але за використаної методики досліджень максимально повна картина перебігу реакцій відрізняється. Крім реакції часткової оксидації, метанол на  $\text{Pt}$  також перетворюється на побічні продукти, такі як  $\text{HCHO}$ , мурашина кислота ( $\text{HCOOH}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  або оксид вуглецю ( $\text{CO}$ ). А адсорбований  $\text{CO}$  є найбільш стійким адсорбатом поверхні серед усіх метанольних фрагментів, що блокує адсорбційні ділянки на поверхні  $\text{Pt}$ . Реакція окиснення  $\text{CO}$  обмежується конкуруючими доменами адсорбованого  $\text{CO}$  та кисню, що призводить до реакційного гістерезису або навіть до дезактивації каталітично-активного центру.

Експерименти з термопрограмованої реакції в процесі окиснення метанолу, в діапазоні температур 360 – 600 К, дозволили розробити інверсний каталізатор  $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ , при якому відбувається окиснення метанолу до  $\text{CO}_2$ , без утворення шкідливого  $\text{CO}$  в діапазоні температур до 550 К.

Тонкі плівки на основі церію та платини отримані методом магнетронного напилення на кремнієвий субстрат випробувались як каталітично активний матеріал. За присутності оксиду церію на поверхні платини спостерігалось суттєве збільшення каталітичної активності останнього у окисних реакціях та при проходженні реакції виділення водню та  $\text{CO}_2$ . Залежності утворення  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$  від температури на різних каталітично-активних матеріалах та стабільність отримання водню з метанолу представлені на рисунку 10.

Дослідження продуктів реакції методом мас-спектрометричного аналізу показали, що окиснення метанолу на  $\text{CeO}_x / \text{Pt}$  протікає насамперед за допомогою первинного розщеплення метанолом  $\text{C} - \text{H}$  з подальшим утворенням проміжних сполук гідроксиметилу та формату. Вклад церію в загальну реакційну здатність двошарового каталізатора церій - платина пояснюється високою відновлюваністю церію. Ця окиснювально-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 слугують донорами кисню та сприяють окисненню метанольних проміжних продуктів на сусідніх ділянках Pt.

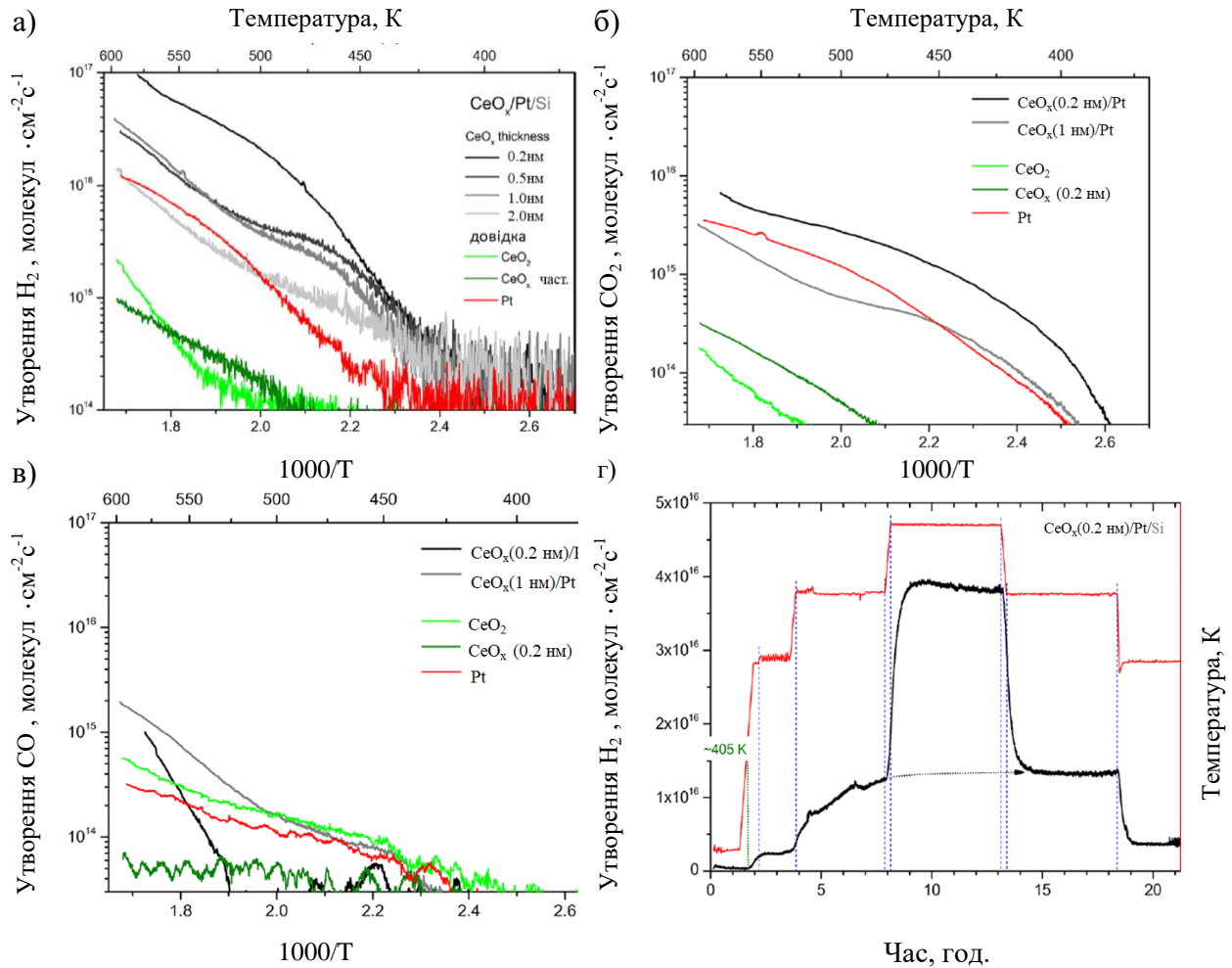


Рис. 10. Залежності швидкості утворення H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та CO в реакції окиснення метанолу на CeO<sub>x</sub> / Pt для різних товщин церію, чистих CeO<sub>2</sub> та Pt. Тест на витривалість каталізатора CeO<sub>x</sub> (0,2 нм) / Pt в умовах реакції при температурі 440, 470 та 500 К.

Запропонований інверсний каталізатор типу оксид-метал CeO<sub>x</sub>/Pt 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. Методика використання незначної кількості оксиду церію (0,2 нм) поверх каталізатору платини була використана у попередньому розділі для стабілізації каталітичного шару товщиною 1 – 5 нм платини в електродах паливної комірки утворених на поверхні МПШ тип А. Вперше отримано стабільну роботу електродів ПК з



вмістом каталітично-активного матеріала (лише платина) в декілька мікрограм на поверхні МПШ тип А

Термо-програмована реакція часткової оксидації метанолу 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 плівках. Легування вищевказаних тонких плівок платиною призводить до збільшення виділення водню у всіх випадках. Однак ефективність додавання Pt сильно залежить від товщини оксидних шарів. Реакція на товстих легуваних плівках Pt майже не залежить від типу підкладки і виявляє перевагу повного окиснення метанолу.

Розвиток та формування структури матеріалів паливних комірок з необхідними властивостями можливий за рахунок детального розуміння протікаючих хімічних процесів та має вирішальне значення для широкого впровадження та використання.

Для подальшого вивчення каталітично активного матеріала були проведені дослідження метанольної паливної комірки. Оскільки отримати інформацію у газовій фазі порівняно просто, чітко визначеним та контрольованим способом у порівнянні з рідкою фазою, дослідження за допомогою розробленої методики одночасної реєстрації продуктів реакції ПК та електричних характеристик проводились в газовій фазі. Основний продукт окиснення метанолу на анодному електроді метанольної паливної комірки ( $\text{CO}_2$ ), а також інші потенційні побічні продукти контролювали та співвідносили з електричними величинами, які отримували одночасно (зовнішній потенціал та струм комірки).

Дослідження метанольної паливної комірки в реальних умовах роботи за допомогою он-лайн спектрометрії було вперше представлено в роботах Wasmus, який продемонстрував залежність між складом вода-метанол та ефективністю процесу електро-окиснення матеріалів Pt та Pt-Ru. Головною відмінністю роботи анодного електрода метанольної паливної комірки від водневої паливної комірки є пряме перетворення метанолу на водень. І для роботи комірки без шкідливого CO, використовують подвійні каталізатори Pt-Ru. При цьому використовують лише 2-молярний розчин метанолу в якості палива. Але з попередніх досліджень (глава 3), ми визначили, що збільшення каталітичного шару знижує робочий потенціал комірки, впливаючи на омичний опір комірки, активність самого каталітичного матеріала.

В нашому випадку мас-спектрометричні дослідження метанольної паливної комірки проводились з паливом у вигляді пари і широкому діапазоні концентрації метанолу.

При дослідженнях каталітично активного матеріала платини в структурі анодного електрода метанольної ПК за допомогою даної методики було виявлено перевагу використання чистої платини на відміну від

загально-прийнятої структури Pt-Ru при використанні газоподібного палива. Отриманий результат дозволяє використовувати більші концентрації палива для досягнення більшої потужності метанольної паливної комірки. Рисунок 11 показує, що при використанні чистої Pt в структурі анодного електроду, вихідна потужність паливної комірки з газоподібним паливом краща, ніж на стандартному (комерційному) електроді, який використовує подвійну систему PtRu.

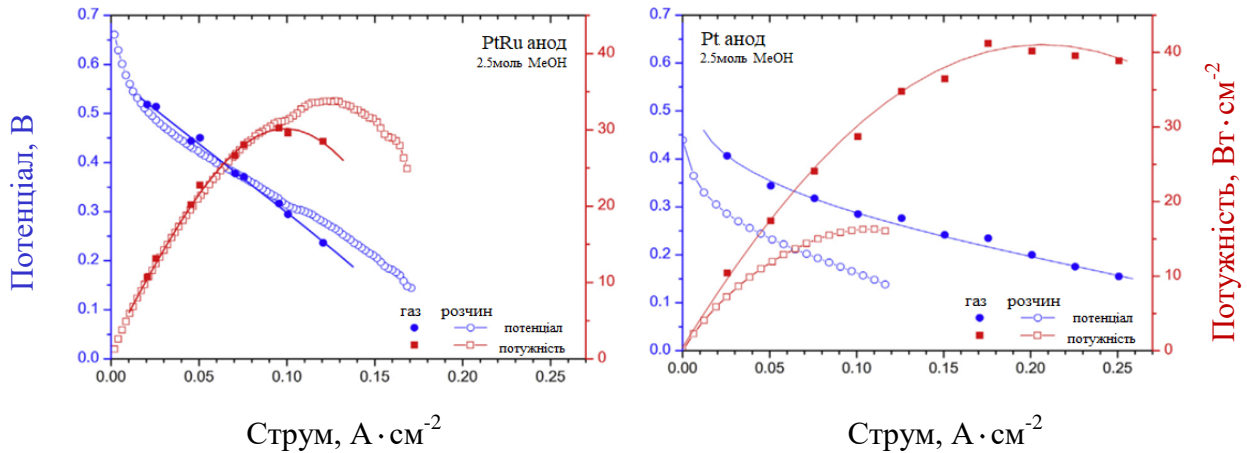


Рис. 11. Вихідні характеристики метанольної ПК з паливом пара (суцільні символи) та рідким паливом (відкриті символи) в залежності від матеріала анодного електроду Pt-Ru чи Pt. Концентрація метанолу становила 2,5 М.

Більш того, з паливом у вигляді пари в наших експериментах (тобто в часовому проміжку десятків годин) не було виявлено довготривалої втрати вихідної питомої потужності ПК з полімерним електролітом на відміну від роботи ПК з рідким паливом, яка демонструє відносно швидку втрату вихідної потужності (протягом декількох хвилин).

При високих концентраціях палива за допомогою мас-спектрометра були зареєстровані продукти неповного розпаду метанолу, головним чином метилформат ( $\text{HCOOCH}_3$ ) та диметоксиметан (або метилал,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ ).

Диметоксиметан виявляється у значно більших концентраціях (вище 12 М за умов дослідження), коли цей компонент було зареєстровано як основний побічний продукт на аноді метанольної паливної комірки. Вірогідні канали утворення цих сполук, які імовірно утворюються при реагуванні з метанолом первинних проміжних сполук формальдегіду ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) та мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ) представлені на рис. 12 та рис. 13.

Дослідження МПК за допомогою розробленої методики визначило обмеження концентрації метанолу при подачі палива, за якого 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 процесів МПК.

Імовірно, це пов'язано з поєднанням перекидання кисню з катода та тимчасового локального отруєння поверхні анодного каталітично-активного матеріала, головним чином побічними продуктами одночасних реакцій, по яких метанол зазнає лише часткового дегідрування. Але визначено стійкість чистої Pt до шкідливих домішок під час довготривалих тестів при використанні газоподібного палива.

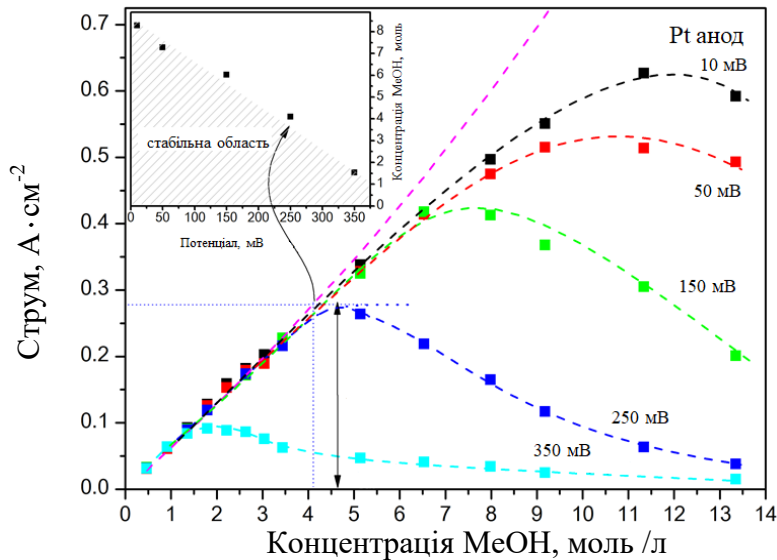


Рис. 12. Залежність густини струму від молярної концентрації палива на Pt анодному електроді. Пурпурова лінія показує теоретичний максимум густини струму. Вставка: залежність потенціалу ПК та границі використання концентрації метанолу.

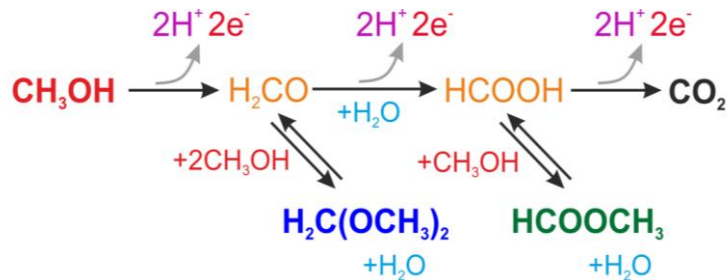


Рис. 13. Схема перетворення метанолу в  $\text{CO}_2$  при різних концентраціях метанолу на комірку в умовах газоподібного палива. Відповідні концентрації утворення диметоксиметану та метилформату наведені на рис. 14

Залежність ефективності анодного процесу МПК в умовах перенасичення паливом представлено на рис. 14 для системи електродів паливної комірки Pt/Pt при напрузі 250 мВ.

Залежність густини струму МПК від концентрації палива для структури Pt–Ru анодного електроду представлена на рисунку 15. Поведінка якісно схожа з використанням електроду з чистої Pt, лише з дещо (приблизно

1/2) меншою вихідною потужністю, коли паливний елемент працює в оптимальному режимі (тобто досить низькі концентрації метанолу). Питома потужність представлена для чотирьох різних вихідних напруг 50 – 350 мВ.

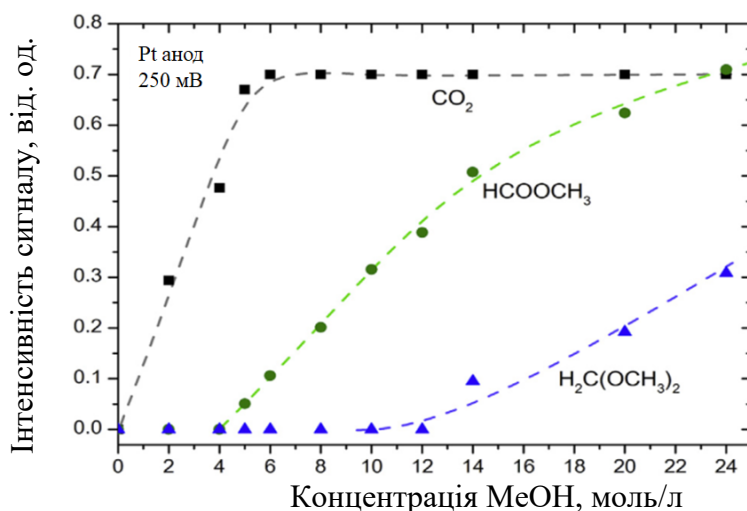


Рис. 14. Мас-спектрометричні дослідження залежності інтенсивності сигналів вуглекислого газу (CO<sub>2</sub>), метилформату (HCOOCH<sub>3</sub>) та диметоксиметану (H<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), що утворюється на аноді Pt/Pt паливної комірки, при напрузі 250 мВ як функція молярної концентрації метанолу.

Зниження ефективності процесів МПК пояснюється блокуванням поверхні платинового каталізатора, оскільки Ru в метанольних паливних комітках з рідким паливом використовують як подвійний каталітично активний матеріал в системі Pt-Ru, при нижчому потенціалі електроокиснення поверхні в присутності рутенію і його здатності легко дисоціювати воду, що повинно значно полегшувати окиснення проміжних компонентів (головним чином CO) які схильні отруювати поверхню Pt. В наших дослідження при подачі газоподібного палива не відбувається отруєння чи блокування платини.

Виявляється, що для даного типу електрода МПК існує межа концентрації метанолу в паливі, при якому перетворення метанолу у CO<sub>2</sub> відбувається з дуже високою ефективністю (близько 100%) без конкуруючих побічних реакцій. З іншого боку, перенасичення метанолом призводить до значної втрати ефективності анодних процесів МПК та нестабільності в часі. Додавання Ru до платинового матеріала сприяє його кращій стабільності та більшій стійкості до отруєнь надлишком метанолу, однак це пов'язано зі зниженням на 50% максимальних показників питомої потужності МПК (можливо, завдяки меншій щільності поверхневих атомів Pt).

Максимальна ефективність (ККД) в 31 % була отримана для МПК при концентрації 0,9 моль та напрузі 350 мВ. З практичної точки зору, метанол, що подається парою у паливну комірку, виявляється більш ефективним пристроєм, ніж його аналог з подачею у вигляді розчину, в основному за рахунок значного зменшеного перекресного потрапляння продуктів МПК та

більш високого рівня експлуатаційного контролю (точне дозування з часом реакції). Крім того, для досягнення високих показників конверсії палива не потрібна рециркуляція палива або додаткове очищення. Умова випаровування метанолу та води не зменшує загальну ефективність МПК, відсутність компонента Ru знижує вартість самої комірки. Отримані висновки та результати дослідження можуть бути використані при дослідженнях інших вуглеводневих палив в пристроях на ПК.

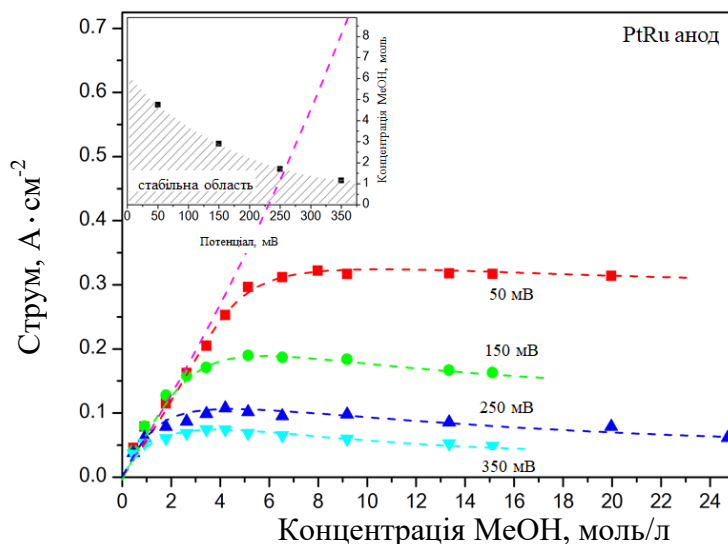


Рис. 15. Залежність густини струму від молярної концентрації палива на Pt-Ru анодному електроді. Пурпурова лінія показує теоретичний максимум густини струму. Вставка: залежність потенціалу ПК та границі використання концентрації метанолу.

У **п'ятому розділі** досліджуються процеси в електролізній ПК з тонкоплівковими анодними електродами, розглядається методологія формування структури ефективного каталітичного шару методом магнетронного напилення для електродів електролізної ПК з полімерним електролітом, проводиться оптимізація та формування структури анодного та катодного електродів універсальної реверсної паливної комірки (УРПК) за ефективного протікання процесів кожного з електродів із зниженим вмістом каталітичних матеріалів. Описується технологія створення подвійного матеріала каталізатора для універсальної реверсної паливної комірки без втрати реакційної здатності процесів ПК та електролізної ПК з полімерним електролітом завдяки рознесенню каталітичного матеріала проміжним шаром з TiC.

Для електролізної ПК з полімерним електролітом в умовах зниження вмісту каталітично активного матеріала Ir, для формування високоефективного каталітичного шару було розроблено проміжний поруватий шар на основі наночастинок TiC та йономеру Nafion, оскільки пряме нанесення каталітичного матеріала на мембрану або підтримуючий електрод не забезпечувало високу реакційну здатність та стабільність

протікання анодних процесів. Вигляд оптимізованого каталітичного шару представлено на SEM зображеннях в режимі вторинних електронів та режимі розсіяних електронів на рисунку 16.

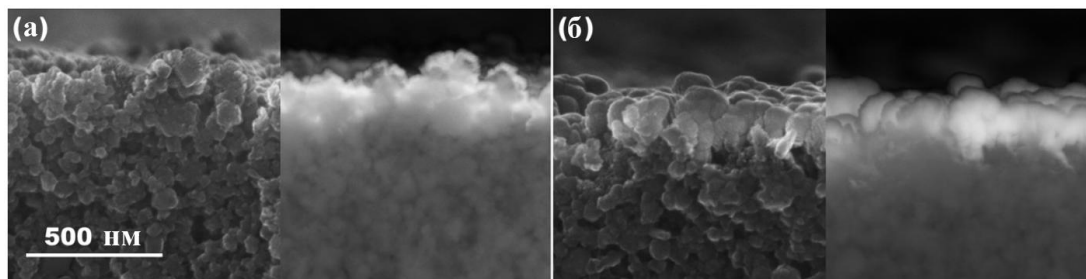


Рис. 16. SEM зображення плівки Ir 35 нм (а) та 105 нм (б) відповідно на підтримуючому шарі утвореному з наночастинок TiC та йономеру Nafion. (ліва сторона зображення: режим вторинних електронів, права сторона: режим відбитих електронів; зображення представлені з однаковим збільшенням).

З експериментальних досліджень хімічної стійкості каталітичного шару на проміжному шарі  $0,1 \text{ мг см}^{-2}$  (15-мас.% мономеру по відношенню до TiC) при процедурі прискореного старіння та порівнянні спектрів ФЕС-СВ та X-ФЕС було виявлено, що в зразках Ti, одержаних до та після процедури старіння, присутній не лише у хімічному стані TiC, але і в окисненому  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_x$ . Результати представлені на рис. 17.

Наведені експериментальні дані підтверджують стабільність протікання анодних процесів електролізної ПК в структурі електрода із зниженим вмістом каталітично-активного матеріала (більш ніж на порядок менше за комерційні аналоги), і доводить здатність TiC протистояти високим анодним потенціалам, які неминучі під час реакції утворення кисню (електроліз).

Хоча часткове окиснення TiC і спостерігається, це виявляється переважно поверхневим явищем, ступінь якого вже помітно пригнічена у близькій підповерхневій області. Це виділяє TiC як придатний матеріал для шару -носія анодного електрокаталізатора і дозволяє суттєво зменшити вміст благородних металів в електролізній ПК з полімерним електролітом. Отримані результати, виявляють збільшення інтенсивності піків  $\text{TiO}_2$  за рахунок карбідних компонентів, і цей ефект знову більш виражений у приповерхневій області (рис. 17 в, г). Хімічний стан TiC, необхідний для електропровідності, чітко помітний як в приповерхневих (ФЕС-СВ), так і підповерхневих (X-ФЕС) областях.

При дослідженні тонкоплівкових анодів електролізної ПК з низьким вмістом Ir у випадку примембранного розташування каталітично-активного шару, протікання окисно-відновних реакцій на електролізній ПК не відбувалось. Зазначимо, що збільшення каталітичного шару в звичайних комерційно-доступних електродах, приводить до удорожчання самої



системи, погіршення омичного опору і потенціалу комірки електролізера та неефективності використання самого каталітичного матеріала.

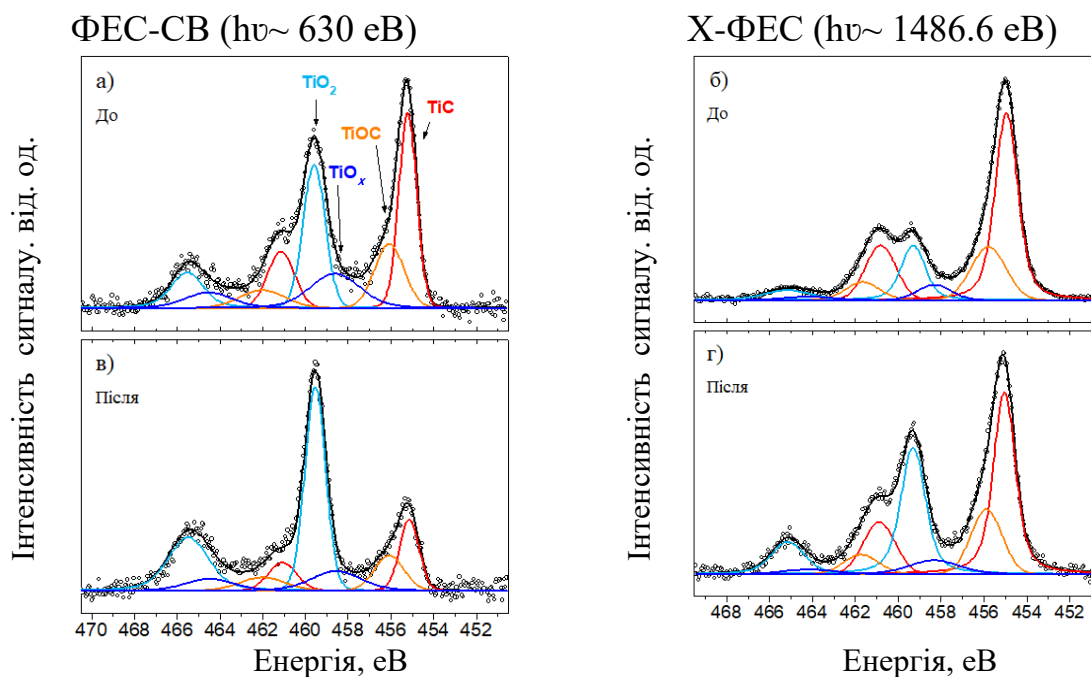


Рис. 17. Спектри ФЕС-СВ та Х-ФЕС до (а, б) та після (в, г) електрохімічного циклювання. Спектри нормалізовані відповідно до піку максимальної інтенсивності.

Враховуючи останнє та недоцільність примембранного розташування каталітично-активного матеріала для анодного електроду електролізної ПК з полімерним електролітом а також з комплексних досліджень формування структури електродів ПК з полімерним електролітом, було сформовано структуру анодного електроду УРПК з низьким вмістом платини та іридію, з оптимальними показниками ефективності процесів в обох режимах (ПК та електролізна ПК).

Проведені дослідження з оптимізації платини на електродах паливної комірки та дослідження МПК визначили недоцільність введення додаткових компонентів каталітичних матеріалів в катодний електрод ПК (реакція відновлення кисню). Визначено, що для отримання вищих ККД роботи УРПК, анодний електрод (реакція окиснення водню) повинен бути анодним електродом комірки електролізера (реакція утворення кисню).

Для підтвердження ефективної роботи та каталітичної активності шарів Pt та Ir рознесених за рахунок шару TiC, було додатково досліджено спільноосаджений композит Pt-Ir на шар-носії TiC. В цьому випадку каталітичний шар знаходився на протилежній стороні від мембрани, забезпечуючи процеси електролізної ПК. Вигляд знімків скануючого електронного мікроскопу, просвітлювального мікроскопу та схематичний вигляд структури каталітичних шарів зображено на рисунку 18.

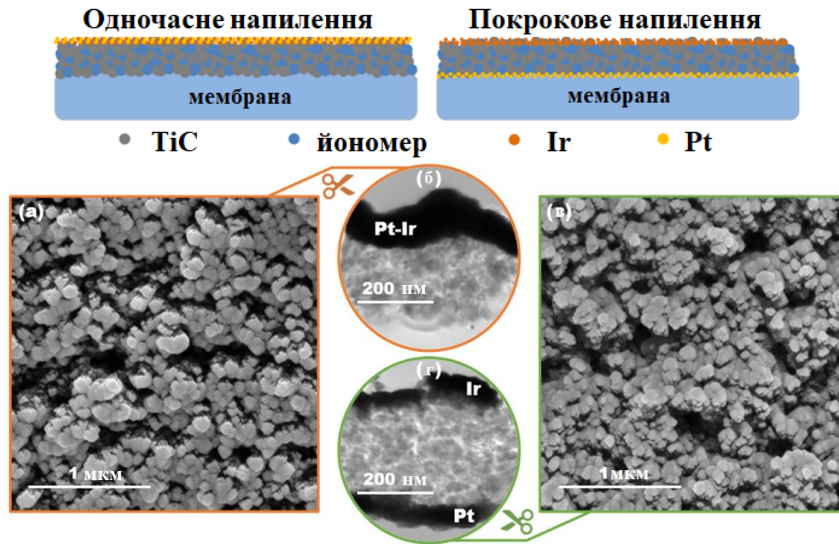


Рис. 18. Структура анодного електрода УРПК. Pt-Ir (ліворуч) та градієнтної структури Pt-TiC-Ir (праворуч). Відповідні СЕМ (а, в) та ТЕМ (б, г).

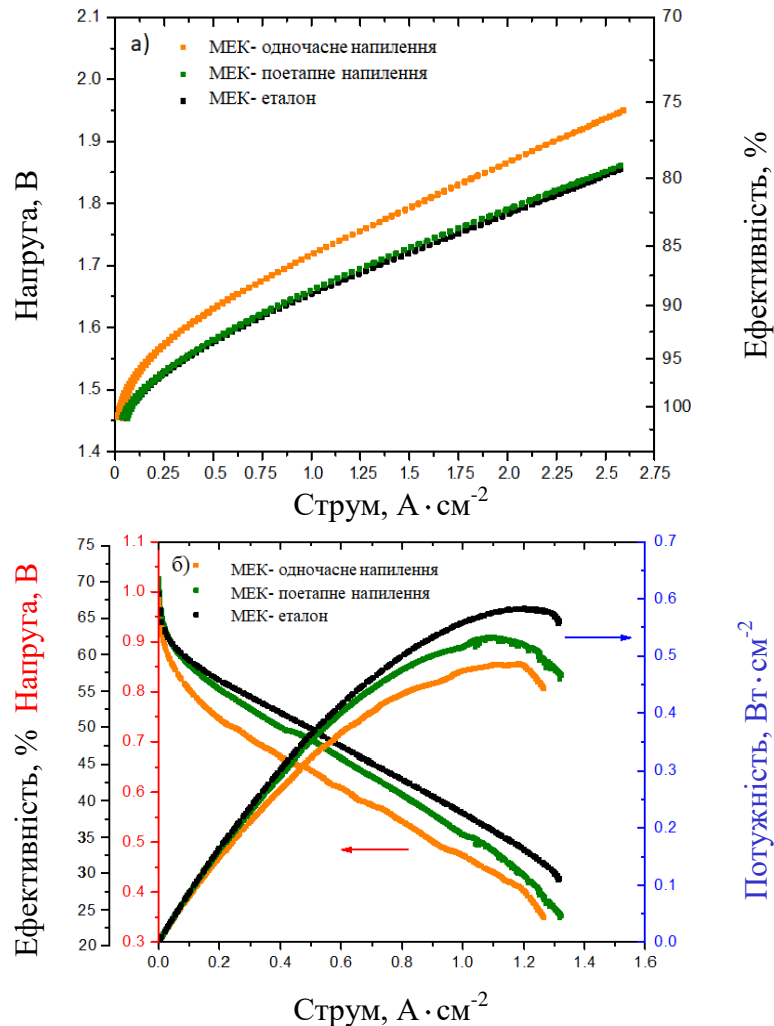


Рис. 19. Вихідні характеристики та ефективність реверсної паливної комірки в режимі електролізера та паливної комірки для плівкових матеріалів Pt-Ir, Pt-TiC-Ir та еталонним електродом для кожного з режимів роботи.

Вихідні електричні характеристики процесів УРПК в режимі електролізера та паливної комірки для обох типів каталітичних структур та комерційних аналогів з великим (комерційним) вмістом каталітичного матеріалу представлені на рис. 19.

Аналіз спектрів Х-ФЕС для Pt, Ir, та Pt-Ir структури (рис. 20) показав, що одночасне напилення Pt та Ir, ймовірно, призводить до утворення сплаву Pt-Ir та часткового блокування одного компонента іншим. Такий висновок впливає із збільшення енергії на 0,4 eV в спектрі Pt 4f та зменшення на 0,2 eV Ir 4f в енергії їх зв'язку, у порівнянні зі значеннями окремо утворених шарів Pt та Ir. Така зміна енергії зв'язування може бути пояснена внутрішньоатомним переносом заряду від Pt до Ir.

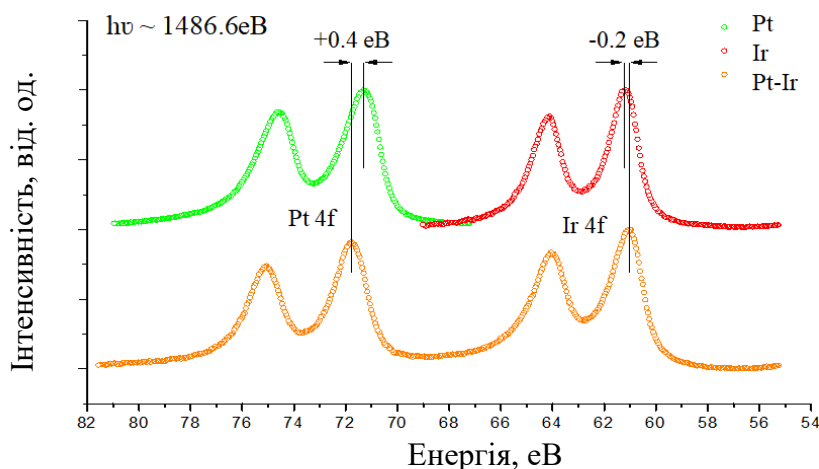


Рис. 20. Спектри Х-ФЕС плівок з одночасно осадженим композитом Pt-Ir та чистими Ir та Pt.

Проведений електрохімічний тест Pt, Ir, Pt-Ir та одержані дані спектрів Х-ФЕС після електрохімічного тесту, показали неповне окиснення Ir у структурі Pt-Ir, що виявляється недостатнім для електрохімічної активації та пояснює причину нижчої реакційної здатності анодних процесів електролізної ПК. Отримані дані можуть бути використані для оптимізації структури електродів інших типів електролізної ПК та УРПК.

У шостому розділі проведено узагальнення результатів дослідження шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів, отриманими методом магнетронного напилення.

Проведено випробування зразків чистої платини та тонкоплівкового шару Pt-C на активність реакції відновлення кисню за допомогою техніки обертового дискового електрода в технічному університеті Мюнхена. Отриманій композит Pt-C характеризується одним з найвищих значень коефіцієнта масової активності  $1967 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (таблиця 1).

Випробування, проведені ТОВ «Гідроген Системс Інжиніринг» (м. Київ) показали, що присутність оксиду церію на поверхні платини ( $1.7 \text{ мкг Pt cm}^{-2}$ ,  $8,5 \text{ мкг Pt cm}^{-2}$ ) в матеріалі CeOx-Pt, який формує каталітичний

шар анода паливної комірки з полімерним електролітом характеризується стабільними вихідними електричними характеристиками паливної комірки.

Методологія дослідження та структурна оптимізація кожного з електродів (процесів) паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом з мінімально-необхідним вмістом благородних металів розкривають можливості до широкого впровадження технології з використання водневого палива.

У додатках приведені результати електрохімічного аналізу композиту Pt-C, акти використання результатів дисертаційної роботи, акт виробничих випробувань матеріалу CeOx-Pt, акт впровадження системи для перевірки ефективності паливних комірок з активною площею поверхні  $3 \text{ см}^2$ , список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі обґрунтовано та представлено нове вирішення важливої науково-прикладної проблеми зменшення вмісту благородних металів в паливних і електролізних комірках з полімерним електролітом, яке базується на результатах комплексних досліджень структури, хімічного складу, каталітичних та електрохімічних властивостей наноматеріалів Pt, Pt-C, Pt-CeOx, Pt-Ir методом магнетронного напилення та структурної оптимізації електродів комірок з використанням нових матеріалів. Визначено вплив фазового стану палива в паливній та електролізній комірках, 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 досліджень.

1. Розроблено методику аналізу швидкості процесів у паливній та електролізній комірках 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 або 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 у робочому діапазоні паливної комірки 0,5 – 1 В.

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  $400 - 2\,000 \text{ мкг см}^{-2}$ . Стабільність високодисперсного платинового матеріалу ( $0,85 - 10 \text{ мкг см}^{-2}$ ) в анодних електродах ПК досягається присутністю  $\text{CeO}_x$ . 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  $2\,000$  годин безперервної роботи. Висока дисперсність каталітично-активного платинового матеріалу забезпечується напиленням еквівалентної плівки в  $1 \text{ нм}$  платини на високорозвинену поверхню  $\text{CeO}_x\text{-CN}_x / \text{C+ФЕП}$ , 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 матеріалу 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 електроду ПК з полімерним електролітом, яка складає  $6,8 \text{ мкг см}^{-2}$ . Цей композит має вищий потенціал до корозії (до  $2,5 \text{ В}$ ) у порівнянні з відомими та найвищий коефіцієнт масової активності  $1967 \text{ мА} \cdot \text{мг}_{\text{Pt}}^{-1}$ , що підтверджено в реальних умовах паливної комірки та довготривалих тестів і реакційною здатністю 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 прямого окиснення метанолу без утворення  $\text{CO}$  в діапазоні температур до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  з селективністю  $100 \%$  реакції часткового окиснення метанолу в діапазоні температур  $350\text{--}550 \text{ К}$  в системі  $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ , за вищих температур відбувається поступовий перехід на конкуруючі реакції, зберігаючи рівень побічного продукту  $\text{CO}$  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 матеріалу Pt-Ru залучення Ru знижує реакційну здатність

окиснення метанолу до водню та  $\text{CO}_2$  вдвічі. Стабільність протікання прямої реакції окиснення 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 окиснення 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 електроду електролізної ПК з полімерним електролітом з низьким вмістом Ir (у 15 – 20 раз менший вміст за традиційні) за допомогою додаткового шару 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 матеріалу, що може бути використано виробниками при розробленні каталітичного шару аноду для зменшення кількості каталізатора іридію в існуючих технологіях створення електродів електролізера.

8. За результатами оптимізації структури електродів та розроблення нових каталітично-активних матеріалів паливної та електролізної комірок реалізовано структуру Pt–TiC–Ir із зниженим вмістом благородних металів для електродів УРПК, в якій процеси в режимі електролізера (швидкість утворення кисню) є ефективнішими у 1,5 рази порівняно з відомими каталітичними системами УРПК, без зниження реакційної здатності окиснення водню в режимі ПК з полімерним електролітом.

## ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті:*

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 Kúš, 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. Kúš P. Magnetron sputtered Ir thin film on TiC-based support sublayer as low-loading anode catalyst for proton exchange membrane water electrolysis / P. Kúš, **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. Kúš, **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. Johánek, 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. 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. Johaneck V. Vapor-feed Low Temperature Direct Methanol Fuel Cell with Pt and PtRu Electrodes: Chemistry Insight / V. Johaneck, **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. 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. Zavilopulo, 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).

#### Тези доповідей:

1. 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. – P. 69. (Очна участь)

2. **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)

3. **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)

4. 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)
5. **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)
6. **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)
7. **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)
8. **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)
9. **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. – P. 91. (Очна участь)
10. 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)
11. **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)
12. **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)
13. 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)
14. **Ostroverkh A.** Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact / **A. Ostroverkh**, A. Zavilopulo, O. Shpenik // MPS, Meeting Abstract, Hungary. – 2018. – P. 84. (Очна участь)

15. 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)

16. 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)

17. **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)

18. **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)

19. 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)

20. **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)

21. **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)

22. 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)

23. **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)

## АНОТАЦІЯ

**Островерх 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-комірчаної 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  $1967 \text{ mA}\cdot\text{mPt}^{-1}$ , 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- $\text{CN}_x$  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.

## АННОТАЦІЯ

**Острове́рх А.С.** Научно-технологические основы создания слоистых композитов для топливной и электролизной ячейки с полимерным электролитом и пониженным содержанием благородных металлов. - На правах рукописи.



Диссертация на соискание степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение. Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена разработке научно-технологических основ создания материалов водородной энергетики и определению технологических аспектов структурной оптимизации электродов топливной и электролизной ячейки с пониженным содержанием благородных металлов. Для достижения поставленной цели были выполнены соответствующие исследования и структурная оптимизация топливно-ячеистых и электролизной систем.

Впервые систематизированы и оптимизировано использование платиновых материалов с высокой каталитической активностью для водородной протон-проводящей топливной ячейки с плотностью по мощности до  $1,1 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ . Содержание платины составляет  $1 - 50 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$  вместо обычно  $400 - 2000 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Установлено, что стабильность и эффективность катализатора платины обеспечивается с помощью структуры  $\text{CeO}_x$  и  $\text{CN}_x$ .

Впервые, за результатами структурных исследований катода топливной ячейки разработан высокоэффективный пористый материал высокой каталитической активности на основе Pt и C, в котором характерно низкое содержание платины. Этот композит стабилен к процессам коррозии в диапазоне напряжений до 2,5 В, и имеет высокий коэффициент массовой активности  $1967 \text{ mA мг}_{\text{Pt}}^{-1}$ , что подтверждено в реальных условиях топливной ячейки и длительных тестов. Оптимизирован метод создания каталитического слоя электродов топливной ячейки для промышленного нанесения.

За результаты масс-спектрометрических исследований процессов коррозии анода и катода топливной ячейки, определены устойчивость материала Pt-CN<sub>x</sub> к потенциалу ячейки 1,7 В. Впервые также определено, что аморфный углерод в структуре анодного электрода топливной ячейки склонен к коррозии даже в рабочем диапазоне напряжений топливной ячейки 0,5 – 1,0 В.

Впервые разработана структура каталитического слоя с низким содержанием Ir для высокоэффективного протон-проводящего электролизера с помощью дополнительного слоя из TiC. Определено безэффективность использования катализатора в примембранной области, что может быть использовано при разработке каталитического слоя анода для снижения содержания иридия в технологиях создания электролизеров протон-проводящего типа.

**Ключевые слова:** пористый материал, структура электродов топливной ячейки, каталитически активные материалы, микропористый слой, каталитический слой, реакции окисления и восстановления, масс-спектрометрия, магнетронного напыления, топливная ячейка, реверсная топливная ячейка, электролизер.

## 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 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 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 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.

Підписано до друку 23.07.2021 р. Формат 60x90/16  
Ум. друк. арк. 1,9. Обл-вид. арк 1,9.  
Наклад 100 прим. Замовлення № 154

---

Дільниця оперативної поліграфії Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України  
03142, м. Київ-142, вул. Крижанивського 3