

Posudek práce

předložené na Matematicko-fyzikální fakultě
Univerzity Karlovy

- posudek vedoucího posudek oponenta
 bakalářské práce diplomové práce

Autor/ka: Bc. David Kalabis

Název práce: Zmírnění otravy CO ve vodíkovém palivovém článku

Studijní program a obor: Fyzika povrchu a plazmatu

Rok odevzdání: 2023

Jméno a tituly vedoucího/opponenta: Ing. Jakub Mališ, Ph.D.

Pracoviště: FCHPT Slovenská Technická Univerzita Bratislava

Kontaktní e-mail: jakubmalis@centrum.cz

Odborná úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Věcné chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu přiměřený počet méně podstatné četné závažné

Výsledky:

- originální původní i převzaté netriviální kompilace citované z literatury opsané

Rozsah práce:

- veliký standardní dostatečný nedostatečný

Grafická, jazyková a formální úroveň:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Tiskové chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu a tématu přiměřený počet četné

Celková úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Slovní vyjádření, komentáře a připomínky vedoucího/oponenta:

Předložená diplomová práce se zabývá snahou o zmírnění negativního vlivu CO na anodový katalyzátor PEMFC. Autor v této práci zvolil cestu přípravy katalyzátorů na bázi Pt-Ru, které byly připraveny technikou magnetronového naprašování. Jednotlivé připravené katalyzátory byly studovány z hlediska jejich struktury a složení. V další části byla studována síla vazby CO na povrch jednotlivých vzorků katalyzátorů. V poslední části byly sledované děje ověřeny v laboratorním palivovém článku.

Předložená práce se čte poněkud obtížněji, protože autor nedodržuje pravidla správného formátování. Autor by se měl naučit používat pevnou mezeru, značné množství spojek a předložek na posledním místě na řádku lze ještě tolerovat, ale umístění číselné hodnoty veličiny na konci jednoho řádku a jednotky na začátku druhého je značně neortodoxní, podobně jako roztržení popisu obrázku na dvě stránky (graf 6). Dále autorovi činí problémy shoda podmětu s přísudkem, viz např. strana 47: *„avšak po okraji zůstalo dostatečná plocha tohoto vzorku pro snímek“*. Skloňování, viz např. strana 55: *„největší napětí v mříži“*. Bohužel některé věty tak jak jsou napsány, nedávají na první přečtení smysl, viz např. strana 7: *„Pokud je i jen jedna transportní cesta zablokována, stává se z katalyzátoru neaktivní povrch.“*, strana 57: *„Pro slitiny je naopak bude pravděpodobně největší rozdíl adsorpční energie pro jednotlivé prvky“*.

Bohužel kapitola *„Teorie vodíkové technologie“*, je napsána velmi povrchně a zasloužila by si podrobnější rozvedení jednotlivých kapitol. Právě pouhé nařknutí dané problematiky bez podrobnějšího vysvětlení způsobuje celou řadu nepřesností, nejasností a v některých případech i uvedení nepravdivých informací.

Oproti tomu kapitola *„Použité metody“* je napsána velmi hezky, srozumitelně odborně a věcně správně. Autor zde podrobně popisuje jednotlivé použité techniky ať již přípravy vzorků, nebo postupů měření. Vysvětluje jejich přednosti a omezení, která vedla k jejich použití v rámci dané práce.

Za úvahu by stálo, spojení kapitol *„Výsledky měření“* a *„Diskuze“* do jedné. Navrhované spojení by značně usnadnilo orientaci v textu a jeho pochopení. Uvedený formát však nic nemění na skutečnosti, že obě kapitoly jsou napsány velmi dobře. Výsledky jednotlivých experimentů na měření jsou dostatečně podrobně popsány a v následující kapitole správně diskutovány a interpretovány.

V *„Závěru“* jsou správně zhodnoceny výsledky dosažené v této práci. Autor zde s pokorou uvádí, že tato práce pouze nastínila jednu z možných cest budoucího vývoje na poli katalyzátorů pro anodu PEMFC, tedy přípravu slitin 50%Pt a 50%Ru, avšak pro plné pochopení všech probíhajících dějů bude nutné vykonat ještě spoustu práce.

Případné otázky při obhajobě a náměty do diskuze:

Na straně 3 je uvedeno, že produkty procesů probíhajících v palivových článcích nejsou škodlivé a obsahují minimum skleníkových plynů. Které látky mezi tyto produkty patří, protože i vodní pára je brána jako skleníkový plyn.

Na straně 4 student tvrdí: *„Vodíková letadla tak mohou za letu ztrácet hmotnost a tím se prodlužuje jejich letový čas. Letadla využívající fosilní paliva svoji hmotnost v průběhu letu svoji hmotnost nemění?“*

Autor na straně 5 tvrdí: *„Technologie palivových článků však v současnosti trpí vysokou pořizovací a provozní cenou. Tento problém pramení z ceny vzácných kovů (především platiny), které se ve vodíkových palivových článcích hojně vyskytují. Z druhé se běžně vyráběný vodík jako palivo pro palivové články musí náročně filtrovat a čistit.“* Mohl by tato tvrzení podrobněji vysvětlit. V palivovém článku pro Toyota Miray první generace je 30 g Pt s cenou přibližně 1000 USD a 10 m² membrány s cenou 400 USD/m². Proč je tedy vhodné snižovat navážky platinových kovů? Jakých látek je nutné zbavovat vodík z elektrolýzy? Co je u elektrolytický vyrobeného vodíku dominantní složkou ceny?

Na obrázku č.1 je vyfocena koncová deska PEM palivového článku, ne bipolární. MEA je pouze z jedné strany.

Na straně 7 je podrobně rozebrán vliv GDL na teplotní režim palivového článku, jedná se však pouze o režim náležející kapalínou chlazenému palivovému článku. Jaký je vliv GDL na teplotní režim u vzduchem chlazeného článku, jaký vliv má velikost a geometrie žeber těla článku?

Dále je podrobně diskutován vliv velikosti pórů na vodní režim membrány. Jaké jsou hydrofobní/hydrofilní vlastnosti používaných GDL. Jaká je tloušťka GDL v průmyslově používaných článcích a jakou má formu?

Autor na straně 8 uvádí: *„V PEMFC je elektrolytem polymerní membrána. Pro tuto formu elektrolytu není samozřejmostí kontakt pro iontovou vodivost. Jakou vodivost tedy membrána má, když ne iontovou? Proč jsou tedy membrány v PEMFC označovány v některé literatuře jako IEM (Ion exchange membrane)?“*

Na straně 8 autor tvrdí: *„Může se stát, že ve větším množství katalyzátor kompletně zakryje membránu a uzavře iontové kanály z vrchní vrstvy.“* Jak může katalytický inkoust uzavřít iontově vodivostní domény/póry? Jak ovlivňuje obsah ionomeru v katalytickém inkoustu jeho vlastnosti?

Student na straně 9 uvádí: *„Membrána musí být iontově vodivá, ale nesmí být elektricky vodivá, jinak by zkratovala článek.“* Jak je tedy uzavřen elektrický obvod v případě palivového článku? V jakých jednotkách je uváděna vodivost membrány a v jakých jednotkách je vodivost kovů?

Na straně 10 je uvedeno: *Bez vody není v prostředí bohatém na SO_3H^+ dostatečně efektivní transport H^+ iontů pomocí vozidlového mechanismu (z angličtiny vehicle mechanism) nebo Grothussova mechanismu, což zapříčiní nízkou iontovou vodivost membrány.* Jaký je rozdíl mezi oběma transportními mechanismy? Kolik molekul vody na jednu funkční skupinu membrány je potřeba, aby jednotlivé mechanismy probíhaly?

Z Vulkánového grafu na obrázku 12 vyplývá, že Ru má z platinových kovů nejnižší aktivitu. Proč, neuvažuje o použití slitin s jinými platinovými kovy, případně Ni, Cu, Ag, které představují neplatinové kovy s nižší cenou? Jaký by byl vliv uvedených kovů z hlediska deformací krystalových mřížek?

Dle tvrzení na straně 14: *Platina na katodě netrpí otravou přidanými látkami, protože většina z nich desorbuje na elektrochemickém potenciálu 0,6 V a méně.* Proč tedy renomovaní výrobci ve svých manuálech uvádějí, že maximální obsah CO v palivu je 1 ppm a v přiváděném vzduchu 3,5 ppm? Proč je sání vzduchu vybaveno filtry s uhlíkovou vrstvou pro odstraňování chemických nečistot (dodávají například Freudenberg, Mann-Hummel a další), když otrava zde nehrozí?

Autor na straně 14 uvádí: *Přestože výroba vodíku pro palivové články je slibným řešením budoucí krize fosilních paliv, je v současné době ekonomicky nevýhodná. Především v porovnání s parní reformací zemního plynu, která je až 3x levnější.* Mohl by autor uvést, jak vychází současná cena vodíku při použití LNG pro parní reforming versus cena vodíku z elektrolýzy za použití elektřiny z OZE.

Na straně 33 je popsán postup přípravy vzorků pro RDE. Udávat množství vyloučeného množství kovu v μC je nezvyklé, ale akceptovatelné. Mohl by autor uvést poměr obsahu Ru vs. Pt?

Postup leptání membrány pomocí magnetronové depozice oxidů ceru je popsáno na straně 34. O kolik je větší povrch membrány po leptání v porovnání s membránou před leptáním?

V práci je podrobně rozebrána struktura připravených katalyzátorů s různým obsahem Pt a Ru. Vznikají u těchto slitin nové krystalové plochy a jaké? Jak ovlivňují vazebné energie?

Proč byl u techniky desorpce CO použit jako nosný elektrolyt roztok kyseliny chloristé, ale u experimentů s mědí je jako nosný elektrolyt použit roztok kyseliny sírové?

Na grafu 5 je u vzorků čistého Ru a Ru@Pt při potenciálu přibližně 0,6 V vs. SHE vidět drobný pík. Čemu tento pík odpovídá, protože u ostatních vzorků není patrný?

Z grafu 12 jsou patrné značné změny v napětí v závislosti na čistotě přiváděného vodíku. Proč po započítání dávkování vodíku s 25-ti ppm CO, došlo k značnému poklesu napětí na 0,25 V a následnému nárůstu na hodnotu 0,45 V, kde se tato hodnota ustálila?

Hodnoty uvedené na grafu 14 indikují, že dochází i ke změnám odporu na katodě. Proč k nim dochází, když na katodu CO nebylo dávkováno a difuzi skrz membránu autor vylučuje? Jak si autor vysvětluje, že odpor anody vzrůstá již před započítáním dávkování CO?

Měření v palivovém článku probíhala při proudové zátěži 200 mA/cm². Proč byla zvolena tato hodnota, když v praxi používané články pracují při hodnotách 1000 mA/cm² a více? Jaký by byl vliv proudové hustoty na sledované parametry?

Z obrázku 16 je patrné, že při použití čistého vodíku je u cyklů otravy 8 a 9 napětí nižší, než u kontaminovaného vodíku. Existuje vysvětlení tohoto jevu?

Autor tvrdí, že membránu nelze ve vlhkém stavu studovat technikou AFM, *Některé metody vyžadují větší množství (XRD), pak zde máme také problém analyzovat s vysokou přesností membránu s vysokým podílem vody. Dále se jedná o velmi porózní a nerovný povrch, který nelze zkoumat technikami AFM nebo STM.* Technikou AFM byly membrány ve vlhkém stavu studovány již v literatuře z roku 2009. Pro tato měření je však potřeba doplnit mikroskop o speciální celou zajišťující zvlhčení po celou dobu experimentu.

Nejdelší experiment trval 119 hodin, kdy došlo k poklesu výkonu o 2,3%. Neplánujete dlouhodobé experimenty, protože palivové články pro osobní automobily by měly mít minimální životnost 8000 provozních hodin a palivové články pro autobusy a nákladní automobily 20 000 provozních hodin, kdy by výkon neměl klesnout pod 80% počátečního výkonu.

Práci

doporučuji

nedoporučuji

uznat jako diplomovou/bakalářskou.

Navrhuji hodnocení stupněm:

výborně velmi dobře dobře neprospěl/a

Místo, datum a podpis vedoucího/opponenta: