

POVZETEK

Pričajoča doktorska disertacija poudarja pomen stabilnosti naj sodobnejših binarnih elektrokatalizatorjev iz nanozlitin platine na ogljikovem nosilcu, ki se uporabljajo za pospeševanje običajno počasne katodne reakcije redukcije kisika (*angl.* oxygen reduction reaction, ORR) v nizkotemperaturni gorivni celici s protonsko izmenjevalno membrano (*angl.* proton exchange membrane fuel cell, PEMFC), ki se uporablja predvsem v vozilih in energetskih napravah na vodikov pogon. Glavni poudarek disertacije je na stabilnosti kovinskih (zlitinskih) nanodelcev, natančneje na stabilnosti platine in manj plemenite 3d prehodne kovine. Z uporabo naprednih tehnik elektrokemijske karakterizacije, kot je sistem elektrokemijske pretočne celice, povezane z masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (*angl.* electrochemical flow cell coupled to an inductively coupled plasma mass spectrometry, EFC-ICP-MS) in sistem visokotemperaturne disk-elektrode (*angl.* high-temperature disc electrode, HT-DE), je bila posebna pozornost namenjena temeljnemu razumevanju pojavov raztapljanja kovin in povezanih mehanizmov (kot je tvorba/redukcija platinskega oksida in ponovna redepozicija platine), odvisno od pogojev delovanja PEMFC in intrinzičnih lastnosti samega elektrokatalizatorja.

S simulacijo delovnih pogojev PEMFC (tj. z uporabo temperature 75 °C in potencialnih oken, ki simulirajo tako "delovno" napetostno okno kot tudi manj običajno - širše - napetostno okno PEMFC) smo najprej dokazali, da temperatura in potencialno/napetostno okno pomembno vplivata na stabilnost kovinskih nanodelcev elektrokatalizatorjev na osnovi nanozlitin platine. Zlasti smo pokazali, da se raztapljanje manj plemenite 3d prehodne kovine iz nanodelcev platinske zlitine povečuje z naraščajočo temperaturo. Poleg tega smo opazili, da se hitrost ponovne redepozicije platine nazaj v plast elektrokatalizatorja prav tako povečuje z naraščajočo temperaturo, s čimer se prikrije dejanska količina raztopljene platine. Nadalje smo pokazali, da se stabilnost kovinskih nanodelcev dodatno poslabša s širjenjem potencialnega okna pri temperaturi, ki simulira dejansko temperaturo PEMFC, zaradi povečanega raztapljanja tako platine kot manj plemenite 3d prehodne kovine. Ti rezultati so bili motivacija za nadaljnje raziskave, namenjene izboljšanju stabilnosti elektrokatalizatorjev iz nanozlitin platine v agresivnih delovnih pogojih PEMFC, in sicer s prilagoditvijo (i) delovnih pogojev PEMFC kot tudi (ii) intrinzičnih lastnosti, zlasti sestave in strukture elektrokatalizatorja iz nanozlitin platine.

Zato je bilo v nadaljevanju s simulacijo tipičnega obratovanja PEMFC dokazano, da se z zoženjem potencialnega okna z 0,6–0,95 V_{RHE} (še vedno večinoma uporabljeno potencialno/napetostno okno za simulacijo degradacije elektrokatalizatorja med obratovanjem PEMFC) na 0,7–0,85 V_{RHE}, oz. s prilagoditvijo obeh potencialnih meja, izguba elektrokemijsko aktivne površine in izguba specifične aktivnosti elektrokatalizatorja lahko znatno zmanjšata. Poleg tega, medtem ko je mehanizem raztapljanja kovin pri obeh potencialnih oknih ostal nespremenjen, je zoženje potencialnega okna povzročilo tudi zmanjšanje raztapljanja obeh kovin (platine in legirne, manj plemenite 3d prehodne kovine). Poleg tega je bilo tudi dokazano, da ima čas zadrževanja na zgornji potencialni meji (*angl.* upper potential limit, UPL) tudi pomemben vpliv na raztapljanje kovin iz platinskih nanozlitin. Dokazano je namreč, da daljši čas zadrževanja na UPL poveča raztapljanje platine in manj plemenite 3d prehodne kovine zaradi podaljšanega časa tvorbe platinskega oksida ter posledično večje količine nastalega oksida. Po drugi strani pa se je izkazalo, da zadrževalni čas na spodnji potencialni meji (*angl.* lower potential limit, LPL) nima pomembnega vpliva na mehanizme raztapljanja obeh kovin, ampak vpliva le na hitrost kinetike redukcije površine platinskega oksida.

Končno je podan poudarek na oblikovanju najsodobnejših binarnih elektrokatalizatorjev iz nanozlitin platine na ogljikovem nosilcu. Zlasti je bil raziskan vpliv kristalne strukture v povezavi s kemijsko sestavo (atomska razmerje med platino in manj plemenito 3d prehodno kovino) na stabilnost kovinskih nanodelcev. V zvezi s tem je bilo potrjeno, da lahko obogatitev kristalne strukture z manj plemenito 3d prehodno kovino izboljša lastnosti elektrokatalizatorja (tj. njegovo intrinzično aktivnost za ORR) na začetku njegove življenjske dobe, medtem ko se lastnosti takšnega elektrokatalizatorja bistveno poslabšajo po pospešenem testu degradacije, ki simulira pogoje obratovanja PEMFC. Vendar, je bilo nadalje ugotovljeno, da je mogoče kompromis med aktivnostjo in stabilnostjo elektrokatalizatorja iz platinske nanozlitine bogate z manj plemenito 3d prehodno kovino, doseči s prilagoditvijo kristalne strukture. Z drugimi besedami, dokazali smo, da lahko optimalna sestava Pt-Co s prisotnostjo specifične urejene intermetalne faze, zlasti tetragonalne L1₀-Pt-Co, izboljša stabilnost elektrokatalizatorja iz platinske nanozlitine bogate s kobaltom.

Ključne besede: gorivna celica s protonsko izmenjevalno membrano, reakcija redukcije kisika, stabilnost platinskih nanozlitin, obratovalni pogoji, intrinzične lastnosti