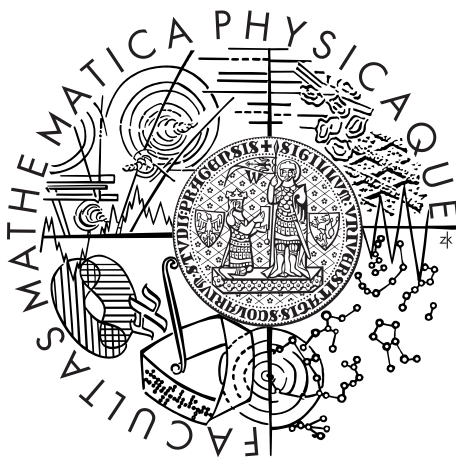


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Petr Homola

Studium nových katalytických materiálů pro palivové články s polymerní membránou

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2012

Děkuji vedoucímu diplomové práce Prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za rady a vedení při vzniku této práce. Mgr. Mykhailu Vorokhtovi děkuji za pomoc s přípravou vzorků a RNDr. Viktoru Johánkovi, Ph.D. za pomoc při měření vzorků metodou IRAS a za cenné rady při zpracování výsledků. V neposlední řadě poděkování patří také mým rodičům, kteří mě ve studiu podporovali.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 19. dubna 2012

Petr Homola

Název práce: Studium nových katalytických materiálů pro palivové články s poly-
merní membránou

Autor: Petr Homola

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Abstrakt: Předložená diplomová práce se zabývá studiem tenkých vrstev na bázi platiny a oxidů ceru za účelem jejich použití v palivových článcích s poly-
merní membránou (PEMFC). Metodou magnetronového naprašování byla připrave-
na sada vzorků s odlišným množstvím platiny. Vzorky byly zkoumány metodou
rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a výsledky byly konfrontovány s
parametry naprašování. Bylo zjištěno, že chemický stav platiny je závislý na jejím
množství v tenkých vrstvách. Čím méně platiny bylo v tenké vrstvě obsaženo, tím
méně byl zastoupen stav Pt^0 a zastoupení stavů Pt^{2+} a Pt^{4+} rostlo. Dále byla
pomocí XPS zkoumána teplotní stabilita připravených vrstev v intervalu teplot
od pokojové do 250 °C. Metodou infračervené absorpční spektroskopie (IRAS)
byla měřena adsorpce oxidu uhelnatého. Byla pozorována rostoucí míra adsorpce
na vzorku pravděpodobně související s redukcí platiny za rostoucí teploty. Měření
dalších vzorků byla znehodnocena silnou kontaminací karbonyly niklu.

Klíčová slova: PEMFC, oxid ceru, magnetronové naprašování, XPS, adsorpce CO

Title: Study of new catalytic materials for proton exchange membrane fuel cells

Author: Petr Homola

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Abstract: Submitted thesis deals with study of thin layers based on platinum and cerium oxides in order to use them in fuel cells with polymer membrane (PEMFC). A set of samples with different amount of platinum was prepared by means of magnetron sputtering. Samples were investigated by X - ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and results were confronted with sputtering parameters. It was found out that chemical state of platinum is related to its amount in thin layer. The less platinum was contained in thin layer, the less amount of Pt⁰ state was observed and amounts of Pt²⁺ and Pt⁴⁺ states increased. Furthermore the temperature stability of prepared layers in the interval from room temperature to 250 °C was studied by means of XPS. The adsorption of carbon monoxide was measured by infrared absorption spectroscopy (IRAS). Increasing degree of adsorption on sample probably related to platinum reduction with increased temperature was observed. Measurements of other samples were devaluated by strong contamination with nickel carbonyls.

Keywords: PEMFC, cerium oxide, magnetron sputtering, XPS, CO adsorption

Obsah

Úvod	2
1 Palivový článek	6
1.1 Princip palivového článku	6
1.2 Typy palivových článků	7
1.3 Palivový článek s polymerní membránou (PEMFC)	9
1.3.1 PEM (Proton Exchange Membrane)	10
1.3.2 GDL (Gas Diffusion Layer)	11
1.3.3 Elektrody	12
2 Použité experimentální metody	14
2.1 Magnetronové naprašování	14
2.2 RTG fotoelektronová spektroskopie (XPS)	16
2.3 Infračervená absorpční spektroskopie (IRAS)	19
3 Experimentální zařízení	22
3.1 Aparatura magnetronového naprašování	22
3.2 Aparatura rentgenové fotoelektronové spektroskopie	23
3.3 Aparatura infračervené absorpční spektroskopie	25
4 Výsledky měření a diskuse	26
4.1 Studium vzorků po přípravě	27
4.2 Teplotní studium vzorků	36
4.3 Studium adsorpce oxidu uhelnatého	49
Závěr	55
Seznam použité literatury	56

Úvod

V současné době jsou nejvyužívanějším zdrojem energie fosilní paliva – ropa, uhlí a zemní plyn. Jejich podíl na energetickém trhu je roven 80 % [1]. Zbytek poptávky je pokryt z největší části spalováním biomasy a jaderným štěpením. Pouze minimální část dostupné energie je zajištěna zdroji využívajícími obnovitelné zdroje energie (např. větrné, solární a geotermální elektrárny). Je tedy zřejmé, že fosilní paliva jsou klíčovým prvkem pro současný svět.

International Energy Agency (World Energy Outlook 2009 [2]) se téměř shoduje s agenturou Energy Information Administration (International Energy Outlook 2011 [3]) v předpovědi meziročního nárůstu energetických požadavků ve světě průměrně o 1,5 % (resp. 1,6 %) ve výhledu do roku 2030 (resp. 2035). Ruku v ruce s uvedeným nárůstem je předpokládán růst spotřeby fosilních paliv – 1 % meziroční nárůst pro ropu, 1,5 % (resp. 1,6 %) pro zemní plyn a 1,9 % (resp. 2,1 %) pro uhlí [2] (resp. [3]). S vyšší spotřebou těchto paliv pravděpodobně poroste i jejich cena, a to z několika možných důvodů. S fosilními palivy je obecně potíž v tom, že nejsou na planetě dostupná všude a jejich naleziště jsou koncentrována do několika nejvýznamnějších lokalit. Tyto lokality se často nalézají na území států, které mohou být z politického hlediska problémové a jakýkoliv válečný konflikt se nutně promítne do cen tak zásadních komodit, jakými fosilní paliva bezesporu jsou.

Lidstvo si naštěstí v poslední době začíná pomalu uvědomovat, že Zemi má pouze jednu a měla by tedy být patřičně ochraňována. Hojně diskutovaným problémem je v posledních letech globální změna klimatu. Pohled do historie napovídá, že celoplanetární klima se mění. Otázkou ovšem zůstává, jakou měrou může za jeho změny v průběhu posledních staletí člověk. Ať už má lidstvo svou vinu nebo ne, je snaha omezovat dopad lidské činnosti na životní prostředí. V roce 1997 byl přijat Kjótský protokol, který zavazuje přistoupivší státy ke snížení emisí tzv. skleníkových plynů v hojné míře vznikajících při spalování fosilních paliv.

Pokud budou fosilní paliva zůstávat i nadále klíčovým zdrojem energie, tak do jejich ceny jistě promluví skutečnost, že nejsou nevyčerpatelná. Nikdo přesně neví, jaké množství ropy, uhlí a zemního plynu je ještě pod povrchem naší planety

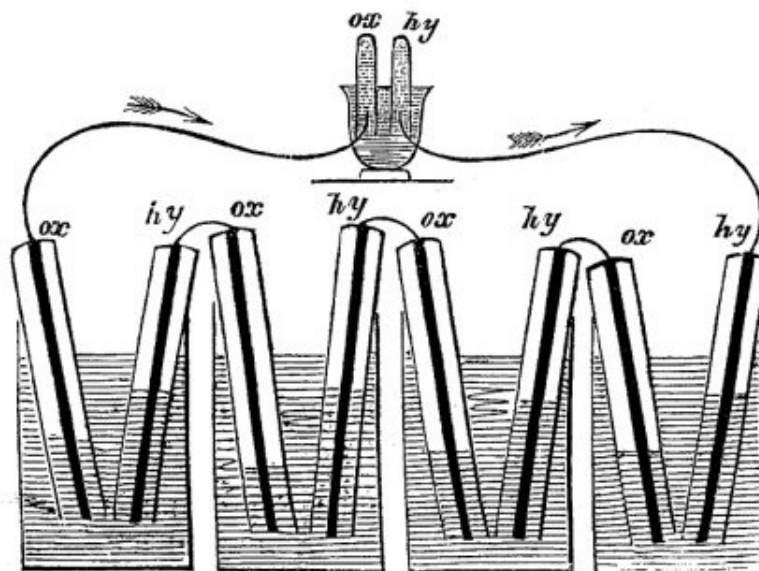
skryto. Někteří autoři uvádějí, že k vyčerpání známých zásob fosilních paliv dojde v relativně blízké budoucnosti (při zachování spotřeby z roku 2006 budou zásoby ropy vyčerpány za 40 let, zemního plynu za 70 let a uhlí za 200 let) [4]. Je ale možné, že existují další naleziště, dosud neobjevená. Potom se odhad spotřeby fosilních paliv může pohybovat v poměrně širokém intervalu [5].

Čím tedy nahradit fosilní paliva, až jich bude nedostatek? Odpovědí na tuto otázku by mohly být technologie postavené na spalování vodíku. Ve srovnání s fosilními palivy lze nalézt několik nezanedbatelných výhod použití vodíkových technologií. Vodík je v podstatě všudypřítomný, jeho naleziště nejsou omezena na několik málo lokalit ve světě. Vodíkové technologie jsou navíc nesmírně šetrné k životnímu prostředí, reakcí vodíku a kyslíku totiž kromě energie vzniká jediný odpadní produkt – voda. Zavádění nových technologií by již bylo teoreticky možné v současné době [6]. Výrazným problémem je ale cena. Vývoj vodíkových technologií ještě nedospěl do stadia, kdy by cena produktů klesla natolik, aby bylo možné jejich masové využití.

Základním prvkem vodíkových technologií je vodíkový článek. Jde o zařízení, které přeměňuje chemickou energii na energii elektrickou. Princip vodíkového článku je znám již od roku 1843, kdy britský soudce a fyzik sir William R. Grove sestrojil prototyp palivového článku (obrázek 1, převzat z [7]).

V následujících letech ale palivový článek svými výkony nemohl konkurovat jiným zdrojům energie. Zájem o výzkum palivových článků vzrostl během ropné krize v 70. letech 20. století. Od té doby vývoj pokročil a dnes existuje řada typů palivových článků, které se liší použitými materiály a od toho odvozeným způsobem využití [8].

Jednou z oblastí, kde je možné palivové články využít, jsou mobilní aplikace. Již existují automobily, například Honda FCX Clarity [9], které pod kapotou neukrývají běžný spalovací motor, ale palivový článek. Pozadu nezůstává ani autobusová doprava – v několika světových metropolích je možno využít k dopravě autobusy projektu HyFLEET:CUTE [10]. Nelze ale opomenout ani stacionární aplikace, jakými jsou elektrárny. Doposud největší elektrárnou, která využívá palivové články, by se mělo stát zařízení ve městě Hwasung v korejské provincii Gyeonggi [11].



Obrázek 1: Náčrtek Grovova prototypu

Jak už bylo předesláno, masovému rozšíření vodíkových technologií brání zejména vysoká cena. Z naznačených možností využití palivových článků je zřejmé, že se jedná o poměrně výkonově náročné aplikace. Je zapotřebí, aby použité palivo bylo spalováno co nejefektivněji. Proto se jako katalyzátory chemických reakcí využívají vzácné kovy, a to zejména platina. V současné době je tedy snaha nalézt materiály, které by drahé kovy z velké části nahradily. Slibným materiálem se zdá být oxid ceru, po jehož přidání do katalytických vrstev bylo pozorováno zachování výkonu palivového článku při snížení obsahu platiny [12, 13, 14, 15, 16]. I nadále se ale palivový článek s tímto katalyzátorem potýká s problémy, které je zapotřebí vyřešit. Jedním z nich je například otrava přítomné platiny oxidem uhelnatým. Molekuly CO se adsorbují na volné pozice na katalyzátoru, vyřadí ho tak z činnosti a výkon razantně klesá.

Cíle diplomové práce

Diplomová práce se zabývá studiem tenkých vrstev na bázi platiny a oxidu ceru metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie a výzkumem adsorpce oxidu uhelnatého na těchto vrstvách metodou infračervené absorpční spektroskopie. Dílčí cíle jsou tedy následující:

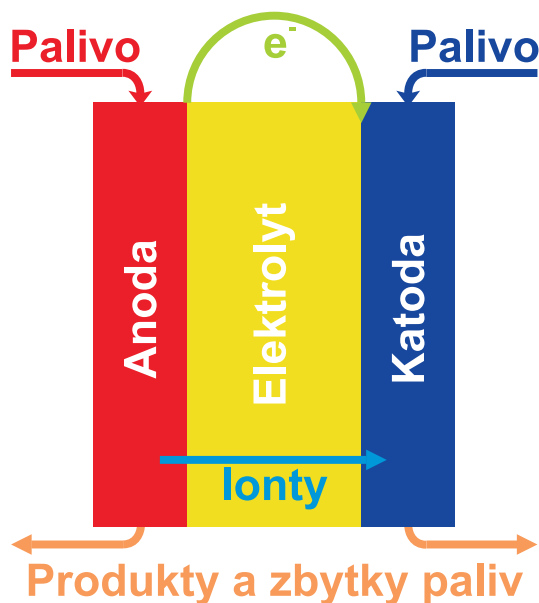
- příprava tenkých vrstev Pt+CeO₂ metodou magnetronového naprašování;
- studium připravených struktur metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie;
- studium adsorpce oxidu uhelnatého metodou infračervené absorpční spektroskopie;
- vyhodnocení výsledků a sepsání diplomové práce.

1. Palivový článek

1.1 Princip palivového článku

Palivový článek je zařízení, které přeměňuje chemickou energii reaktantů na energii elektrickou. Jak již bylo řečeno v úvodu, první jednoduchý prototyp palivového článku byl sestaven v první polovině 19. stol. V současné době existuje řada typů palivových článků, které se liší použitými materiály a pracovními podmínkami [8]. Jejich základní princip je ale totožný.

Palivový článek sestává z několika funkčních částí. Jsou jimi v prvé řadě elektrody, anoda a katoda, elektrolyt a dále součásti obstarávající přívod paliva, odvod produktů atd. Elektrody a elektrolyt bývají uspořádány do sendvičové struktury, jak je vidět na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Princip palivového článku

K anodě je přiváděno palivo (vodík, lehké uhlovodíky), které je zde oxidováno za přispění přítomné katalytické vrstvy. Naproti tomu ke katodě je přiváděno palivo (obvykle vzdušný kyslík), které je zde redukováno. Při oxidaci paliva na anodě vznikají elektrony, naopak při redukci na katodě jsou elektrony spotřebovávány. Mezi anodou a katodou tedy existuje elektrické napětí, které je možné využít k transportu elektronů od anody ke katodě přes vnější obvod, kde mohou

být využity ke konání elektrické práce. Zároveň mezi anodou a katodou existuje koncentrační rozdíl iontů. Ten má snahu se vyrovnat přechodem iontů přes elektrolyt, který odděluje anodu a katodu.

V palivových článcích tedy dochází k přímé přeměně chemické energie na elektrickou energii (a teplo, probíhající reakce jsou totiž exotermické). Výhodou palivových článků oproti spalovacím motorům je absence převodu tepelné energie na energii mechanickou, čímž by se snižovala jejich účinnost.

1.2 Typy palivových článků

Na následujících řádcích bude stručně popsáno několik typů palivových článků, jejich konstrukce, provozní podmínky a využití.

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC – z angl. Phosphoric Acid Fuel Cell)

Jako elektrolyt je v tomto typu palivového článku používána stoprocentní kyselina fosforečná, která je obvykle obsažena v matrici z teflonu a karbidu křemíku [8]. Iontová vodivost kyseliny fosforečné je při nízkých teplotách nízká, provozní teplota PAFC se tedy musí pohybovat dostatečně vysoko – běžně v rozmezí 150–220 °C [17]. Výhodou použití stoprocentní kyseliny fosforečné je absence vody – v jiných typech článků je totiž přítomnost kapalné vody nezbytná pro jejich správnou funkci. Tento problém zde není a článek tedy může fungovat při tak vysokých teplotách. Jako palivo se na anodické straně využívá vodík, na katodické kyslík. Odpadním produktem chemických reakcí v článku je čistá voda. Nejpoužívanějším katalyzátorem je platina nesená na uhlíkových částicích [18], a slitiny platiny s kovy (se železem [19], kobaltem a chromem [20]). Palivové články s kyselinou fosforečnou jsou již dnes komerčně využívány [8], [21].

Alkalické palivové články (AFC – z angl. Alkaline Fuel Cell)

Elektrolyt v tomto typu palivového článku je tvořen roztokem hydroxidu draselného obsaženého v azbestové matrici. Při použití koncentrovanějšího 85% roztoku může pracovní teplota AFC dosáhnout až k 250 °C. Nízkoteplotní AFC

(<120 °C) je realizováno použitím 30–50% roztoku KOH [8]. Jako palivo se opět používá vodík a kyslík, produktem je čistá voda. U tohoto typu článku je zapotřebí použít vysoce čisté plyny, protože elektrolyt je při kontaktu s oxidem uhličitým pozměněn (KOH reagující s CO₂ vytváří K₂CO₃) a ztrácí svoje výhodné vlastnosti [17]. Naproti tomu je v alkalickém palivovém článku možno použít jako katalyzátor nikl, jehož cena je nižší ve srovnání s v jiných typech používanou platinou. Dále byly studovány katalyzátory na bázi niklu a oxidu manganického [22], či kombinace stříbrné membrány a oxidu manganického [23]. AFC našly své uplatnění jako zdroj energie a vody pro astronauty vesmírného programu Apollo [24], dnes mají uplatnění na lodích a ponorkách [17].

Palivový článek s tavenými uhličitany (MCFC – z angl. Molten Carbonate Fuel Cell)

V případě palivového článku s tavenými uhličitany je používán elektrolyt ve formě směsi lithiových a draselných uhličitánů obsažených v matrici LiAlO₂ [25]. Při pracovní teplotě 650 °C je směs uhličitánů taveninou a zajišťuje dobrou iontovou vodivost. U vysokoteplotních palivových článků není zapotřebí, aby byly přítomny katalyzátory tvořené drahými vzácnými kovy (vysoká teplota je sama o sobě dostačující pro hladký průběh redoxních reakcí). Jako elektrody se tedy používají nikl, chrom či hliník [8]. Dále byly prováděny výzkumy, kdy jako elektroda byla použita keramika tvořená různými oxidy [25]. Palivem je v MCFC obvykle metan [17], kyslík a je zapotřebí i zásobníku s oxidem uhelnatým [8]. Vzhledem k vysoké pracovní teplotě je použití MCFC směřováno k aplikacím, kde je možno velké množství zbytkového tepla dále využít.

Palivový článek s tuhými oxidy (SOFC – z angl. Solid Oxide Fuel Cell)

Palivový článek s tuhými oxidy je vysokoteplotní zařízení (700–1000 °C), ve kterém je jako elektrolytu použito keramiky tvořené oxidy. Nejpoužívanější keramikou je díky své teplotní stabilitě a výborné iontové vodivosti směs Y₂O₃ a ZrO₂. Anody bývají většinou používány ve formě kovově-keramických kompozitů, např. nikl-zirkoničitan, kobalt-zirkoničitan. Katody bývají tvořeny LaMnO₃ dopovaným stronciem nebo hořčíkem [8]. Palivem je opět vodík a kyslík, produktem

čistá voda. Jedno z využití SOFC může být směřováno k využití jako stacionární zdroj elektrické energie v oblastech bez přístupu ke klasické rozvodné síti [17].

Dalším typem palivového článku je **palivový článek s polymerní membránou (PEMFC – z angl. Proton Exchange Membrane Fuel Cell)**. Protože je diplomová práce zaměřena na tento typ palivového článku, bude popsán podrobněji v následující kapitole.

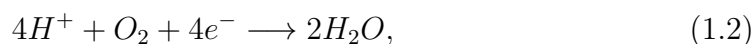
1.3 Palivový článek s polymerní membránou (PEMFC)

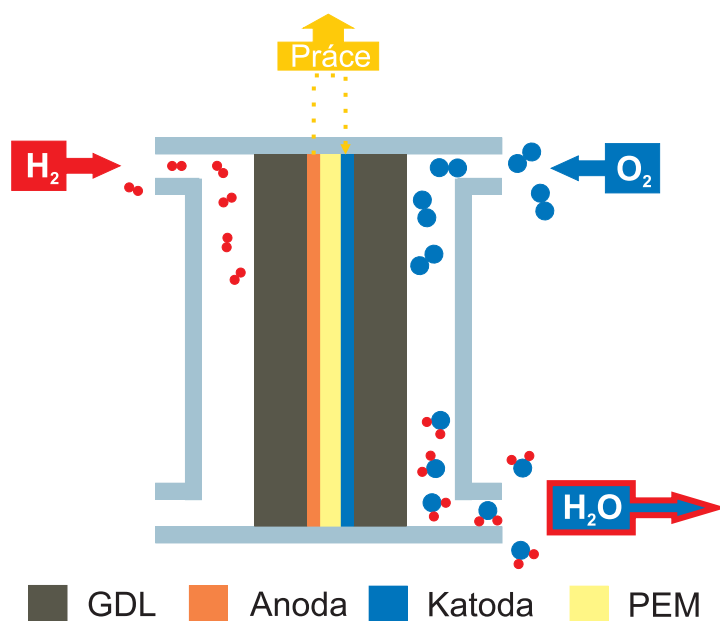
V palivovém článku s polymerní membránou je, jak už jeho název napovídá, jako elektrolytu použito polymerní membrány (PEM – z angl. Proton Exchange Membrane). Schéma palivového článku s polymerní membránou je zobrazeno na obrázku 1.2. Kromě anody, katody a elektrolytu je na schématu zobrazena i tzv. Gas Diffusion Layer (GDL), tedy vrstva sloužící k rozvodu paliva po ploše elektrod. Všechny zmíněné součásti se sestavují do sendvičové struktury a jsou označovány jako Membrane Electrode Assembly (MEA). Dílčí prvky MEA budou popsány dále v této kapitole.

Jako palivo slouží palivovému článku s polymerní membránou na anodické straně vodík, na katodické kyslík. Molekulární vodík je GDL rozváděn po anodě, kde za pomoci katalyzátoru (nejčastěji vzácných kovů – platina, ruthenium) disociuje na protonický vodík podle rovnice:



Ionty přecházejí za přispění koncentračního spádu skrz iontovodivou PEM membránu na katodickou stranu. Elektrony přecházejí na katodickou stranu přes vnější obvod, kde konají elektrickou práci. Na katodě se setkávají s molekulami kyslíku a probíhá následující chemická reakce:





Obrázek 1.2: Schéma palivového článku s polymerní membránou

Tato rovnice popisuje hoření vodíku – jde o exotermický děj, palivový článek je tudíž také zdrojem tepla. Kombinace rovnic 1.1 a 1.2 dává rovnici popisující chemickou reakci pro palivový článek jako celek:



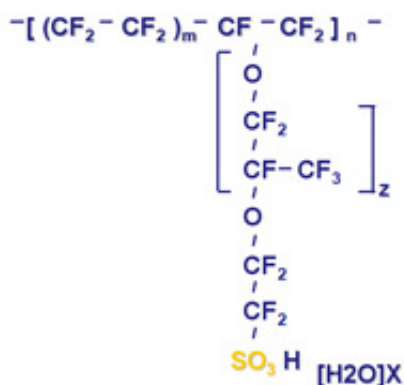
Výkonnost tohoto typu palivového článku je nejvyšší při pracovní teplotě přibližně 70–80 °C. Tato relativně nízká teplota předurčuje použití palivového článku v běžných mobilních aplikacích, například osobních automobilech [9], jak již bylo zmíněno v úvodu práce.

V následujících částech jsou popsány jednotlivé komponenty MEA.

1.3.1 PEM (Proton Exchange Membrane)

Jak anglický název komponenty napovídá, PEM má v palivovém článku za úkol výměnu protonů (mezi anodou a katodou). Pro správnou funkci palivového článku musí membrána splňovat několik kritérií – mít co nejlepší iontovou vodivost, naopak být nevodivá pro elektrony, být stabilní v intervalu používaných teplot, chemicky neměnná v daném pracovním prostředí a co nejtenší, aby nebyl ovlivněn proud protonů, ale zároveň nesmí propuštět reaktanty – vodík a kyslík.

V 70. letech 20. století byla společností DuPont připravena membrána známá pod názvem Nafion, která měla pro palivový článek vhodné vlastnosti. Dnes jde o nejpoužívanější iontovodivou membránu v PEMFC. Chemicky je Nafion kopolymer tetrafluoretylenu s kyselinou perfluor-3,6-dioxa-4-metyl-7-oktosulfonovou. Na obrázku 1.3 je vidět jeho chemický vzorec (převzat z [26]).



Obrázek 1.3: Chemický vzorec Nafionu

Kyselinové zbytky SO_3^-H^+ jsou vysoce hydrofobní, tetrafluoretylenový řetězec je naopak hydrofilní. Tato skutečnost způsobuje, že molekuly vody se drží na tetrafluoretylenových řetězcích a vytváří klastry [27]. Protony z anody vytváří s molekulami vody ionty H_3O^+ a postupně přecházejí z prostoru anody do prostoru katody. Pro správnou funkci palivového článku je tedy zásadní zvlhčení iontovodivé membrány. Je-li membrána vysušena, nedostatek molekul vody způsobí snížení počtu přenesených protonů a tedy pokles výkonu. Naopak, je-li množství vody v MEA vysoké, může dojít k zatopení katalytických vrtev, což může negativně ovlivnit katalytické procesy a tedy opět snížit výkon.

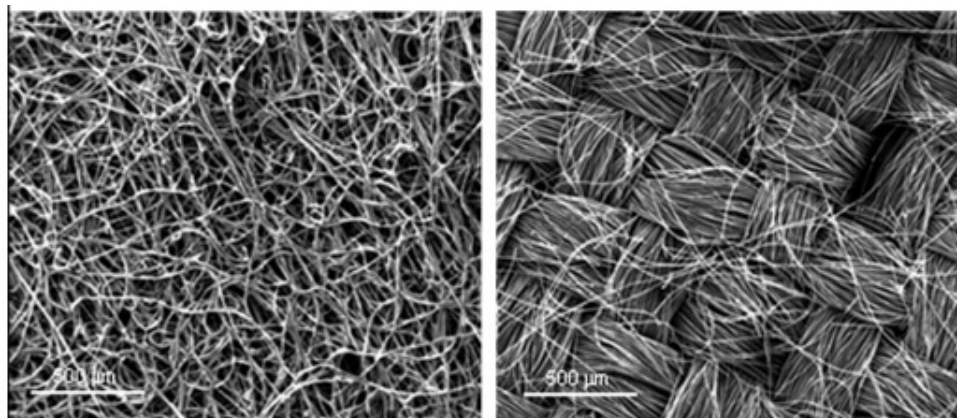
Další informace o PEM membráně je možno nalézt v [28, 29, 30].

1.3.2 GDL (Gas Diffusion Layer)

Palivo je do článku přiváděno na tzv. Gas Diffusion Layer, což je difuzní vrstva, která rozvádí palivo po celé ploše elektrod. Pro správnou a co nejefektivnější funkci palivového článku je na GDL kladeno několik požadavků. Kromě vysoké poréznosti, která je zásadní pro proudění reaktantů a produktů k a od elektrod,

musí mít GDL i jiné vlastnosti. Měla by být mechanicky odolná, aby vydržela lisování do MEA. Dobrá elektrická vodivost je důležitá k odvodu elektronů vzniklých na anodě katalytickými reakcemi pryč z článku do vnějšího obvodu.

Nejpoužívanějšími materiály pro výrobu GDL jsou uhlíkový papír a uhlíková tkanina (na obrázku 1.4 převzatého z [31]). Více informací o Gas Diffusion Layer je možno nalézt v [32, 33].



Obrázek 1.4: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu: uhlíkový papír (vlevo), uhlíková tkanina (vpravo)

1.3.3 Elektrody

Zřejmě nejdůležitější součástí palivového článku jsou elektrody. Právě na nich dochází ke katalytickým procesům, díky kterým je možné použít článek jako zdroj energie. Reakcí se účastní pouze povrchová vrstva elektrod, je proto snaha co nejvíce zvětšit její plochu. Elektrody se připravují ve formě vrstev tvořených nanočásticemi, kdy je dosahováno vysokého poměru povrchu částic ku jejich objemu. V poslední době se experimentuje s použitím uhlíkových nanotrubic jako nosičů pro magnetronově naprášené vrstvy katalyzátoru [15, 16, 14].

Nejpoužívanějším katalyzátorem v palivových článcích je platina. Ta nachází své uplatnění jak na anodické straně, kde podporuje rozklad molekulárního vodíku na protony a elektrony, tak i na straně katodické, kde dochází k redukci kyslíku. Kromě výborných katalytických vlastností má platina ovšem i své nedostatky – jsou jimi zejména její vysoká cena, která v konečném důsledku neúměrně zvyšuje cenu palivového článku, a její nízká odolnost vůči katalytickým jedům, zejména

oxidu uhelnatému. Vodík se v největší míře vyrábí reformingem uhlovodíků, kdy jako produkt vzniká také oxid uhelnatý.

Jsou v podstatě dvě cesty, jak vyřešit tento problém. První z nich je nalezení katalyzátoru, který je srovnatelně účinný s platinou, ale netrpí jejími nedostatky. Pro oxidaci kyslíku na katodě mohou být zásadě použity materiály tří skupin: sloučeniny přechodových kovů, chalkogenidy ruthenia a slitiny s palladiem [38].

Pro katalytické využití na anodě byl zkoumán například wolfram a jeho sloučeniny [38, 39], karbidy kobaltu a molybdenu [40], oxid titaničitý a jeho kombinace s palladiem [38]. Žádný z uvedených materiálů ale nedosahoval výkonu platinového katalyzátoru.

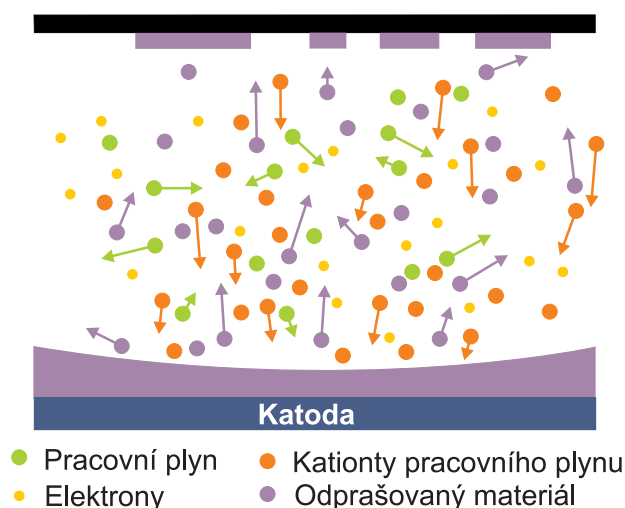
Druhou cestou řešení problému je snížit používané množství platiny a zmírnit její nedostatky. Byly zkoumány například sloučeniny platiny a ruthenia [41], platiny, kobaltu a chromu [42]. Další informace je možno nalézt v [30]. Skupina fyziky povrchů Katedry fyziky povrchů a plazmatu se v posledních letech intenzivně zabývá studiem katalyzátorů na bázi oxidu ceru. V pracích [12, 13, 14, 15, 16] bylo ukázáno, že při použití vrstev platiny a oxidu ceru připravených magnetronovým naprašováním lze dosáhnout vysokých výkonových hodnot přepočteno na jednotku hmotnosti platiny ve srovnání s čistě platinovým katalyzátorem. Práce [16] se zabývala výzkumem odolnosti zmíněného katalyzátoru vůči otravě oxidem uhelnatým. Prvotní velmi slibné výsledky se bohužel později nepodařilo reprodukovat. Z toho důvodu se tato práce zaměřuje na výzkum adsorpce oxidu uhelnatého na vrstvy připravené magnetronovým naprašováním platiny a oxidu ceričitého.

2. Použité experimentální metody

2.1 Magnetronové naprašování

Naprašování je jednou z řady metod přípravy tenkých vrstev. Podstatou je interakce atomů pracovního plynu s terčem z požadovaného materiálu, následné uvolnění materiálu do prostoru a jeho dopad na substrát.

Prvním krokem je umístění substrátu společně s terčem do vakuové komory. Vakuová komora je v prvním kroku vyčerpána k hodnotě řádově 10^{-4} Pa. Na terč je přivedeno vysoké záporné napětí a do komory je připouštěn pracovní plyn – v případě nereaktivního naprašování jde o inertní plyn, nejčastěji argon. Tlak v komoře je zvyšován až k hodnotám řádově desetin až jednotek Pa. Při tomto tlaku dojde u terče k zapálení doutnavého výboje.



Obrázek 2.1: Naprašování tenkých vrstev

Kationty pracovního plynu dopadají v důsledku působení elektrického pole na odprašovaný terč. Při nárazu předávají svoji energii a hybnost atomům terče. Dochází k vytvoření tzv. lineární srážkové kaskády, kdy atomy předávají energii a hybnost atomům sousedícím. Při předání dostatečného množství energie ve správném směru může dojít k odpoutání povrchových atomů od terče a jejich katapultování k substrátu, který bývá umístěn naproti terči (viz obrázek 2.1). Na substrátu dochází tímto procesem k růstu tenké vrstvy.

Modifikací výše popsané metody je magnetronové naprašování. Uspořádání zůstává stejné, pod terčem se ale navíc nacházejí silné magnety. V důsledku jimi vytvořeného magnetického pole dochází k zakřivování drah iontů a elektronů. Elektrony tak neunikají z prostoru blízko terče, ale pohybují se po spirálách. To má za následek zvýšení pravděpodobnosti ionizace neutrálních atomů, a v konečném důsledku tedy zvýšení počtu částic odprášených z terče.

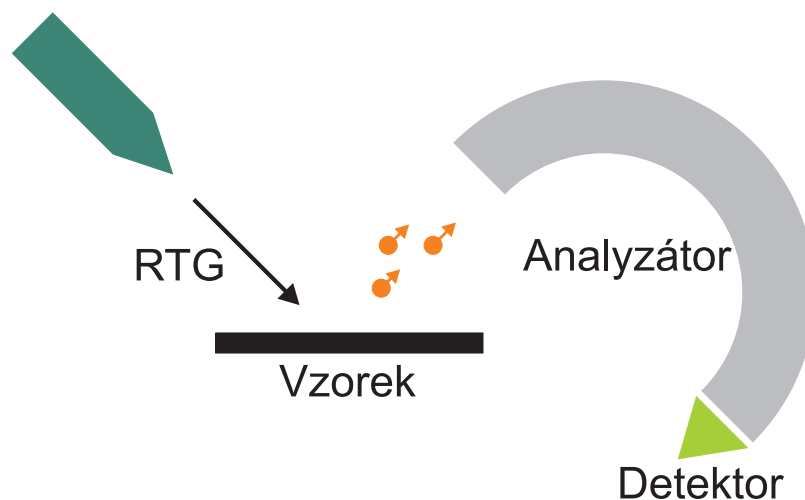
Někdy je výhodné nahradit nereaktivní pracovní plyn plynem reaktivním, či směsí nereaktivního a reaktivního plynu. Lze tak dosáhnout růstu vrstev s odlišnými chemickými vlastnostmi. Například při použití kyslíku lze docílit růstu vrstvy oxidu.

Pokud je k naprašování použito nevodivého terče, např. terče z oxidu kovu, dochází k postupnému hromadění náboje na jeho povrchu a snížení počtu iontů pracovního plynu na něj dopadajících. V těchto případech se na vzorek přivádí vysokofrekvenční signál, který tomuto jevu zabraňuje – během první půlperiody dochází k odprašování terče, během druhé (opačná polarita) dochází k neutralizaci náboje nahromaděného na terči během první půlperiody.

Rychlost růstu tenké vrstvy je v popsaných případech závislá zejména na tlaku pracovního plynu v aparatuře a napětí přivedeném na katodu terče. V případě odprašování materiálu svazkem částic je odprašovací výtěžek (poměr počtu odprášených částic ku počtu částic na terč dopadlých) závislý zejména na následujících faktorech: kinetické energii primárních částic a úhlu jejich dopadu. Nejvyšších výtěžků je dosahováno při kinetické energii primárních částic v intervalu 10–100 keV. Při snižování energie použitých primárních částic pravděpodobnost vyražení částice na konci lineární srážkové kaskády klesá. Při vysokých energiích dochází k průniku primárních částic hlouběji do terče a pravděpodobnost vyražení částic z povrchu opět klesá [34]. V případech, kdy svazek primárních částic svírá s normálou k povrchu úhel z intervalu $40^\circ - 60^\circ$, je rovněž dosahováno nejvyšších výtěžků [35].

2.2 RTG fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je metoda, která poskytuje informaci o zkoumaném vzorku na základě procesu známého jako vnější fotoefekt. Jde o děj, kdy po ozáření látky zářením o dostatečně vysoké energii dochází k emisi elektronů z jejího povrchu. Tyto elektrony jsou následně rozlišeny podle kinetických energií a detekovány. Schéma experimentu je na obrázku 2.2



Obrázek 2.2: Schéma metody XPS

Jako zdroj primárního rentgenového záření se nejčastěji používají RTG lampy s hliníkovou nebo hořčíkovou antikatodou. Obě antikatody emitují záření o energii rovné přechodu K_α – pro hliníkovou antikatodu jde o energii 1486,6 eV, pro hořčíkovou o 1253,6 eV. Pro rozlišení elektronů na základě jejich kinetických energií se používá hemisferický analyzátozem a pro jejich detekci se používají kanálové detektory. Důležitou podmínkou pro měření metodou XPS je umístění všech zmíněných komponent do vakuové komory s tlakem řádově 10^{-7} Pa.

Kinetickou energii E'_k elektronů vystoupivších ze vzorku lze na základě energetické bilance psát jako

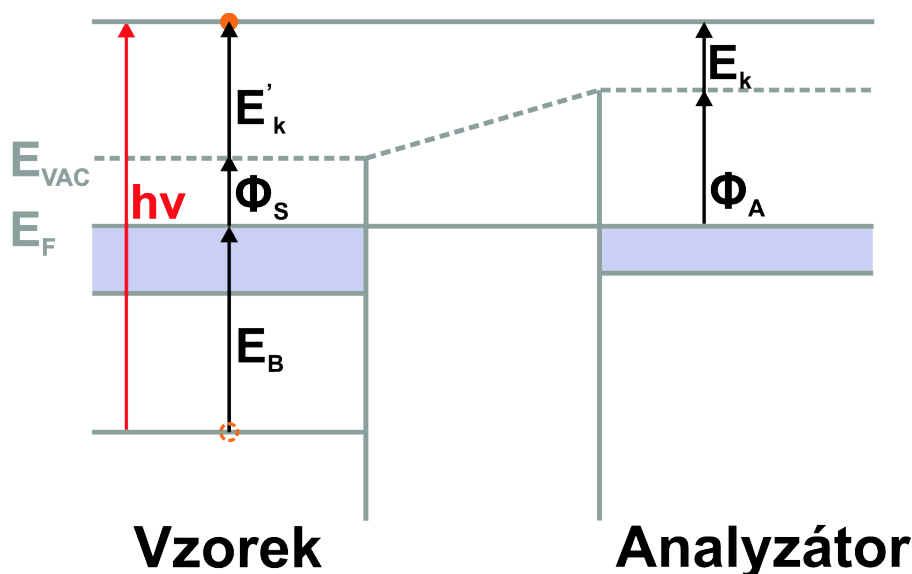
$$E'_k = h\nu - \Phi_S - E_B, \quad (2.1)$$

kde $h\nu$ je známá energie dopadajícího záření na vzorek, Φ_S je výstupní práce vzorku a E_B je vazebná energie elektronu. Je-li změřena kinetická energie E'_k a je-li známa výstupní práce Φ_S , je možné určit vazebné energie vystupujících elektronů E_B , které jsou pro jednotlivé prvky odlišné a jsou tabelovány. Tímto způsobem

je možné určit chemické složení vzorku. Problém však bývá se znalostí výstupní práce vzorku. Pokud je ovšem zajištěno vodivé spojení vzorku a energiového analyzátoru, je možno rovnici (2.1) přepsat následovně (viz obrázek 2.3):

$$E_k = h\nu - \Phi_A - E_B, \quad (2.2)$$

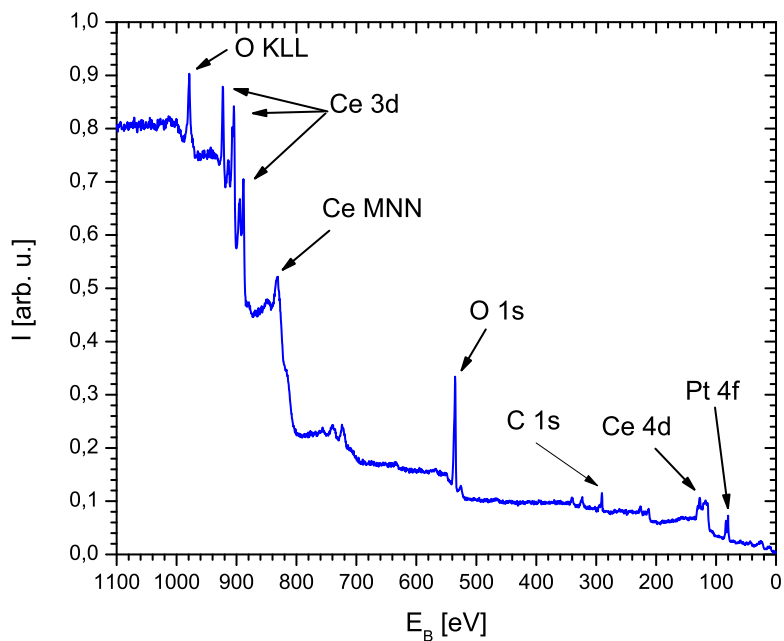
kde Φ_A je výstupní práce analyzátoru a E_k je kinetická energie elektronu vzhledem k analyzátoru. Výstupní práce analyzátoru bývá známá a pro různé vzorky zůstává konstantní.



Obrázek 2.3: Energetické schéma vodivého spojení vzorek – analyzátor

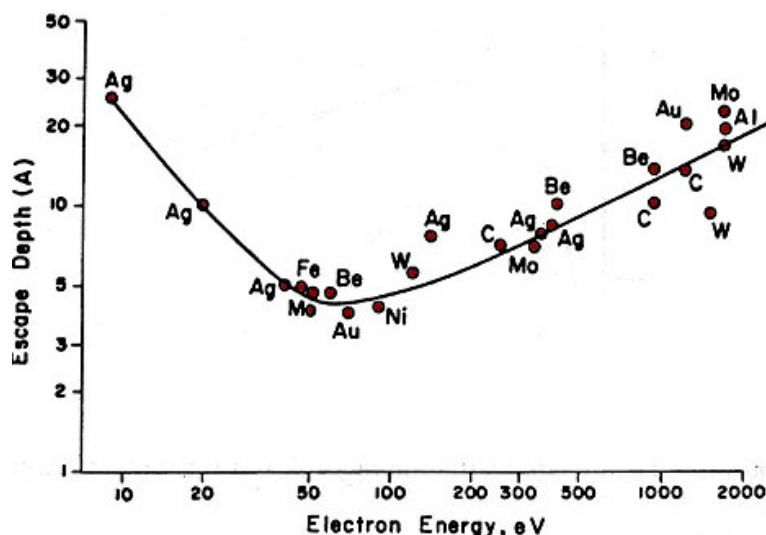
Metodou XPS se tedy měří závislost množství elektronů emitovaných ze vzorku na jejich vazebné energii. Výsledkem měření může být například spektrum uvedené na obrázku 2.4. Na spektru lze kromě charakteristických čar pro jednotlivé prvky pozorovat i tzv. Augerovy píky, na uvedeném spektru konkrétně píky O KLL a Ce MNN. Augerův pík odpovídá Augerovu přechodu, kdy je volná pozice po emisi elektronu z nižší hladiny (hladiny O K a Ce M) zaplněna elektronem z hladiny vyšší (O L a Ce N). Tento elektron při obsazení hladiny uvolňuje kvantum energie o velikosti rovné energetickému rozdílu dosud zapojených hladin. Toto kvantum může být posléze vyzářeno anebo spotřebováno na výstup jiného elektronu z vyšší hladiny (O L a Ce N) do vakua. Tento vystoupivší elektron je potom Augerův elektron a jeho kinetická energie je nezávislá na energii primárního záření, ale pro daný elektron závisí na kombinaci hladin, které

se Augerova jevu účastní. Dále lze ve spektru nalézt satelity vzniklé nedokonalou monochromatickostí primárního záření a také píky ztrátové, související se ztrátovými procesy v materiálu. Velkou výhodou metody XPS je skutečnost, že dokáže rozlišit nejen chemické složení povrchu, ale i chemický stav, ve kterém se nachází.



Obrázek 2.4: Příklad spektra získaného metodou XPS

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je vysoce povrchová povrchová metoda. Její povrchovost souvisí s tzv. Inelastic Mean Free Path (IMFP) – jde o vzdálenost, kterou urazí elektron o určité kinetické energii v látce, aniž by došlo k jeho neelastickému rozptylu a tedy ztrátě energie. Pro elektrony o energii řádově 100–1000 eV jde o vzdálenost přibližně 5–20 Å, jak je vidět z grafu na obrázku 2.5 převzatého z [36].



Obrázek 2.5: Závislost únikové hloubky elektronů na jejich energii – teoretická závislost a naměřené hodnoty pro různé prvky

Kvantitativní analýza naměřených dat touto metodou je značně složitá. Intenzita píků totiž závisí na mnoha aspektech – je jimi již zmiňovaná IMFP a dále intenzita primárního záření, koncentrace atomů ve vzorku, pravděpodobnost uskutečnění emise do směru analyzátoru, transmisní funkci analyzátoru apod.

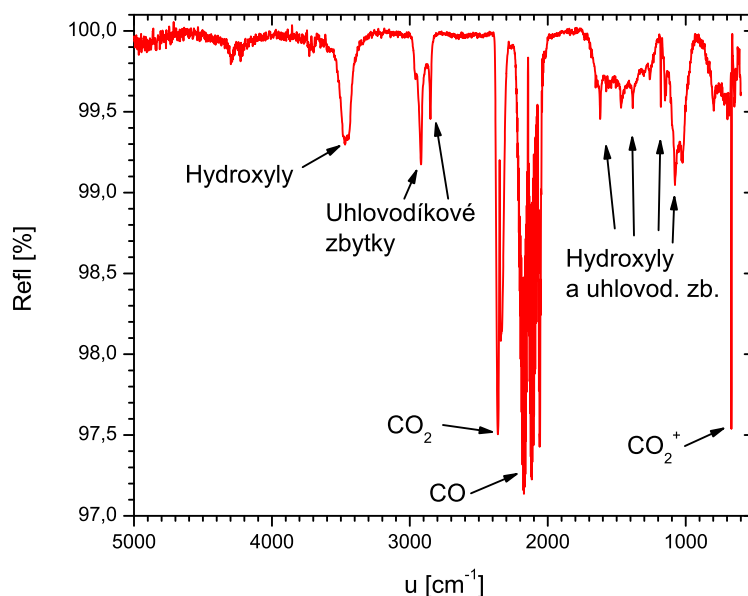
2.3 Infračervená absorpční spektroskopie (IRAS)

Infračervená absorpční spektroskopie (IRAS z angl. Infrared Absorption Spectroscopy) je metoda výzkumu látek, která využívá změny rotačních a vibračních stavů molekul po interakci zkoumaného vzorku a infračerveného záření. Infračerveným zářením se rozumí elektromagnetické záření o vlnové délce v intervalu $0,74\text{--}700\ \mu\text{m}$. Mnohem používanější jednotkou než vlnová délka λ je v IR vlnčet $u = 1/\lambda$. Energie tohoto záření nepostačuje na excitaci elektronů z atomových obalů, ale je dostačující ke změně rotačních a vibračních stavů molekul.

Vibrační pohyb molekul představuje periodické změny poloh atomů vůči sobě navzájem v rámci molekuly. Molekula složená z N atomů má obecně $3N$ stupňů volnosti. Tři stupně volnosti připadají na translační pohyb molekuly, další tři na rotační pohyb (u lineární molekuly je počet stupňů volnosti připadající na popis rotačního pohybu roven dvěma). Zbýlých $3N - 6$ ($3N - 5$ pro lineární

molekulu) stupňů volnosti tedy zbývá na popis vibračních stavů. Aby ale příslušné vibrace byly změřeny, musí při nich navíc docházet ke změně dipólového momentu molekuly.

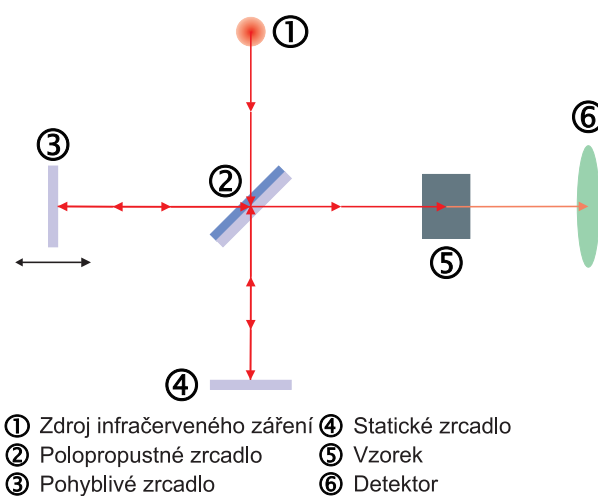
Základní idea metody je následující. Vzorek je ozářen infračerveným zářením. Vlnové délky odpovídající energiím přechodu mezi vibračními či rotačními stavy jsou pohlceny látkou. Záření, které prošlo vzorkem, je detekováno detektorem a je měřena jeho intenzita v závislosti na vlnové délce. Výsledkem tedy může být závislost transmitance (poměr intenzit prošlého a primárního svazku) záření na jeho vlnočtu, jak je ukázáno na obrázku 2.6. Jednotlivé píky pak lze přiřadit jednotlivým typům molekul (případně jejich orientaci na povrchu) na základě informací z knihoven spekter. Infračervená absorpční spektroskopie je tedy vhodná pro všechny vzorky (plynného, kapalného i pevného skupenství), které propustí záření o měřitelné intenzitě. V modifikaci na odraz, kdy záření dopadá na vzorek pod určitým nenulovým úhlem vztaženo k normále k povrchu, je tato metoda zvláště vhodná ke studiu adsorpce molekul na povrchu vzorku.



Obrázek 2.6: Příklad spektra změřeného metodou IR

Dříve se pro měření spekter využívalo buď monochromatických zdrojů, anebo zdrojů spojitých, za které ale byl zařazen monochromátor. Snímání spekter tak

probíhalo postupně po jednotlivých vlnóčtech záření. V současné době je hojně používána metoda infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), viz. obrázek 2.7. Spojité infračervené záření ze zdroje dopadá na polopropustné zrcadlo. Jedna část svazku prochází na statické zrcadlo, od kterého se odráží zpět k polopropustnému prvku. Druhá část svazku je odražena k pohyblivému zrcadlu, které periodicky mění svoji polohu. Svazek je odražen zpět z polopropustnému zrcadlu, kde dochází k interferenci s první částí svazku. Interferovaný svazek prochází vzorkem a je detekován detektorem.



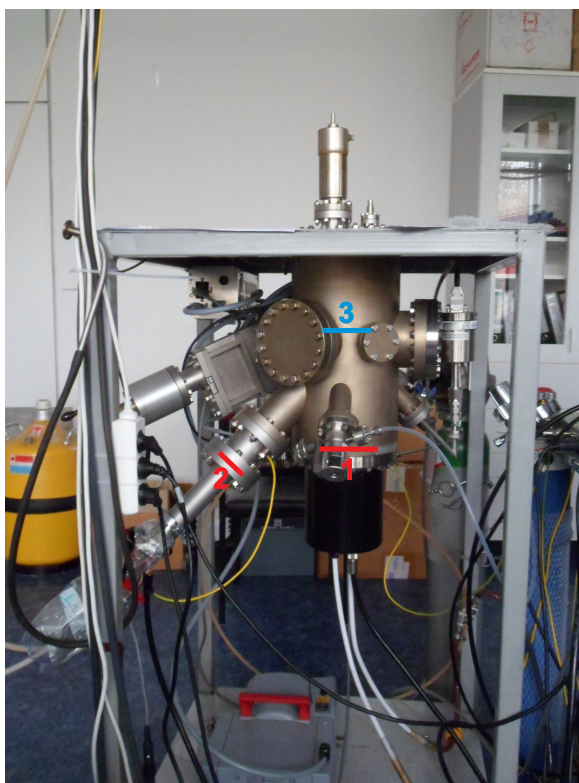
Obrázek 2.7: Schéma infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací

Po sejmutí signálu je provedena Fourierova transformace, která převede interferogram (závislost intenzity na poloze pohyblivého zrcadla) na výsledné infračervené spektrum (závislost intenzity na frekvenci, a tedy vlnóčtu) [37]. Výhodou FTIR je zejména rychlost snímání – po detekování signálu prošlého vzorkem je zpracována informace pro celou šířku infračerveného spektra použitého zdroje najednou.

3. Experimentální zařízení

3.1 Aparatura magnetronového naprašování

Aparatura magnetronového naprašování (viz obrázek 3.1) sestává z jedné komory, ve které je možno naprašovat až ze dvou terčů současně (poloha terčů je naznačena červenými úsečkami 1 a 2). Terče jsou kruhové a jejich průměr činí 5 cm. V poloze 1 se obvykle nachází terč tvořený oxidem ceričitým, v poloze 2 terč z platiny. Substrát se umísťuje na otočný držák, který umožňuje odstínění vzorků od terčů. Poloha substrátů po vložení držáku do aparatury je na obrázku 3.1 naznačena tyrkysovou úsečkou (3) a vzdálenost vzorek – terč činí přibližně 10 cm.



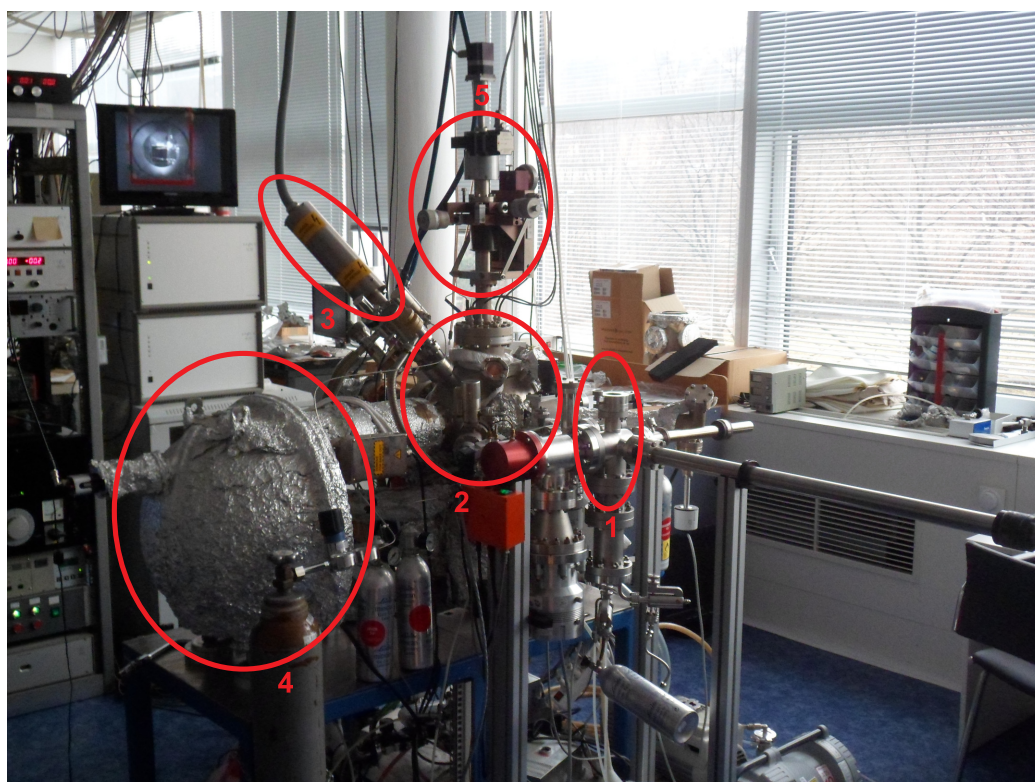
Obrázek 3.1: aparatura magnetronového naprašování: 1 – poloha CeO_2 terče, 2 – poloha Pt terče, 3 – poloha substrátu

Substráty se vkládají do aparatury skryté za stíněním držáku. Následně se aparatura vyčerpá k jejímu meznímu tlaku, který řádově činí 10^{-5} Pa. V dalším kroku jsou na katody terčů přivedena vysoká napětí a do aparatury se napouští pracovní plyn, v tomto případě argon (je možno připojit i zdroj jiného plynu,

například kyslíku pro reaktivní magnetronové naprašování), a to až do tlaku řádově jednotek Pa. V tomto okamžiku dochází k zažehnutí doutnavého výboje a terč je odprašován. Tlak plynu v aparatuře je následně snížen k hodnotě přibližně 0,5 Pa. Substrát je ponechán několik minut za stíněním, aby nebyl znečištěn možnými nečistotami usazenými na površích terčů. Poté je držák pootočen, substrát přestává být kryt a probíhá samotné naprašování.

3.2 Aparatura rentgenové fotoelektronové spektroskopie

Výzkum vzorků metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie probíhal v kombinované aparatuře metod rentgenové fotoelektronové spektroskopie, ultrafialové fotoelektronové spektroskopie, difrakce nízkoenergetických elektronů a spektroskopie rozptýlených iontů, která je na obrázku 3.2.

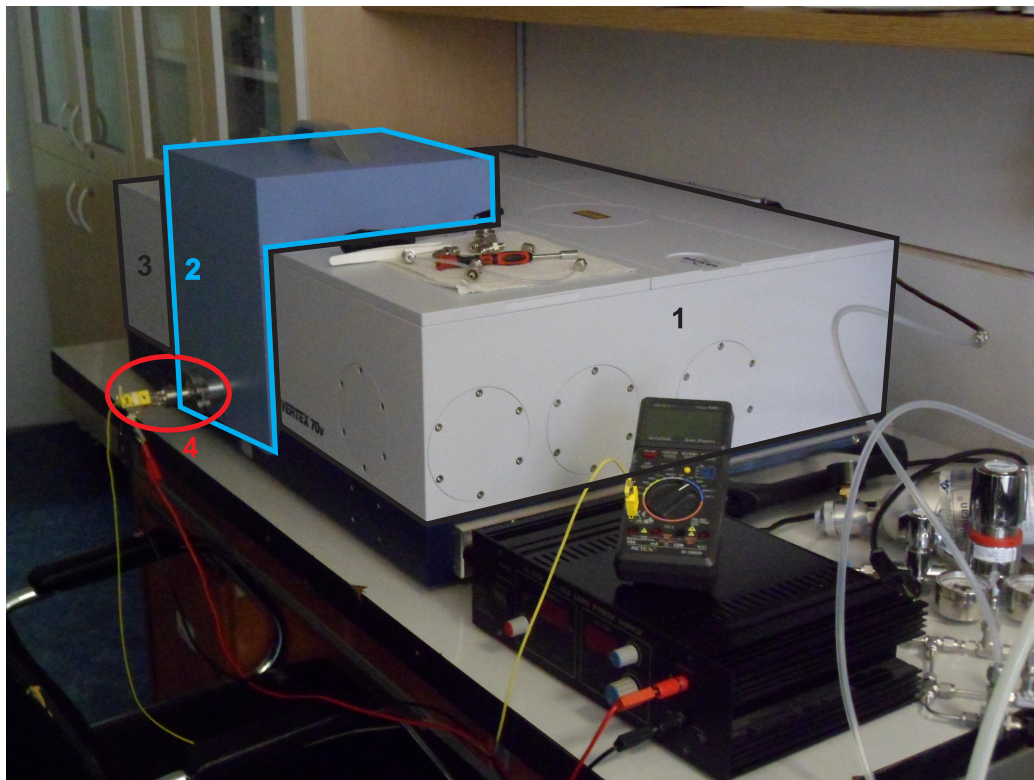


Obrázek 3.2: Aparatura XPS: 1 – přípravná komora, 2 – hlavní komora, 3 – rentgenová lampa, 4 – hemisferický analyzátor, 5 – manipulátory držáku vzorku

Vzorek je vkládán do přípravné komory, která bývá vyčerpána na tlak řádově 10^{-5} Pa. Poté je transferem přesunut do hlavní komory, kde tlak dosahuje hodnot až 10^{-9} Pa. Zde je usazen do držáku, kterým je možno pohybovat ve všech třech osách, natáčet ho v polárním i azimutálním úhlu a možnýje i ohřev vzorku. O vhodné umístění vzorku vůči vstupní optice hemisferického analyzátoru se lze přesvědčit připojenou kamerou. Pro měření spekter XPS se využívá rentgenová lampa, u které je možno si vybrat mezi hliníkovou antikatodou, kdy energie rentgenového záření činí 1486,6 eV, nebo hořčíkovou antikatodou, kdy energie rentgenového záření činí 1253,6 eV. Emitované elektrony jsou na základě svých kinetických energií analyzovány hemisferickým analyzátozem a detekovány kanálkovými detektory.

3.3 Aparatura infračervené absorpční spektroskopie

Měření metodou infračervené absorpční spektroskopie probíhá na nedávno instalovaném spektrometru Vertex 70v od firmy Bruker, viz obrázek 3.3.



Obrázek 3.3: Spektrometr Vertex 70v: 1 – oddíl s interferometrem, 2 – oddíl pro vložení vzorku, 3 – oddíl s detektorem, 4 – průchodka pro ohřev vzorku

Jako zdroj primárního záření je používán globar (karbid křemíku, který při zahřátí emituje záření přibližně střední infračervené oblasti, kdy $\nu = 4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Pro kontrolu polohy pohyblivého zrcadla interferometru je využíván HeNe laser emitující záření o vlnové délce $\lambda = 633\text{ nm}$. Záření prošlé vzorkem je zachycováno detektorem, který je schopen snímat záření v intervalu $\nu = 12000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$. Jako zdroj CO se používá buď plynová lahev s čistým CO, nebo plynová lahev se směsí CO+He, kde CO tvoří 1 % objemu.

Veškeré měření a zpracování dat bylo prováděno v programu OPUS [43].

4. Výsledky měření a diskuse

Pro potřeby této diplomové práce byly připraveny čtyři vzorky metodou magnetronového naprašování ze dvou terčů – jeden byl tvořen platinou, druhý oxidem ceričitým. Doba naprašování a velikost odprašovacích výkonů byly voleny tak, aby bylo dosaženo vytvoření tenkých vrstev přibližně stejného množství oxidu ceričitého s odlišným množstvím platiny. Vzorek dále označovaný 0 byl vzorkem zkušebním, který původně neměl být do této práce zahrnut (vzhledem k odlišným výsledkům získaným metodou infračervené spektroskopie ale nakonec zahrnut je, více viz. kapitola 4.3). Parametry naprašování všech vzorků jsou uvedeny v tabulce 4.1. Tlak pracovního plynu byl ve všech případech shodný, a to 0,6 Pa.

Vzorek	0	1	2	3	4
Doba naprašování	7 min	8min	8 min	5 min	5 min
Výkon Pt terče	60 W	60 W	30 W	30 W	0 W
Výkon CeO ₂ terče	40 W	40 W	40 W	55 W	100 W

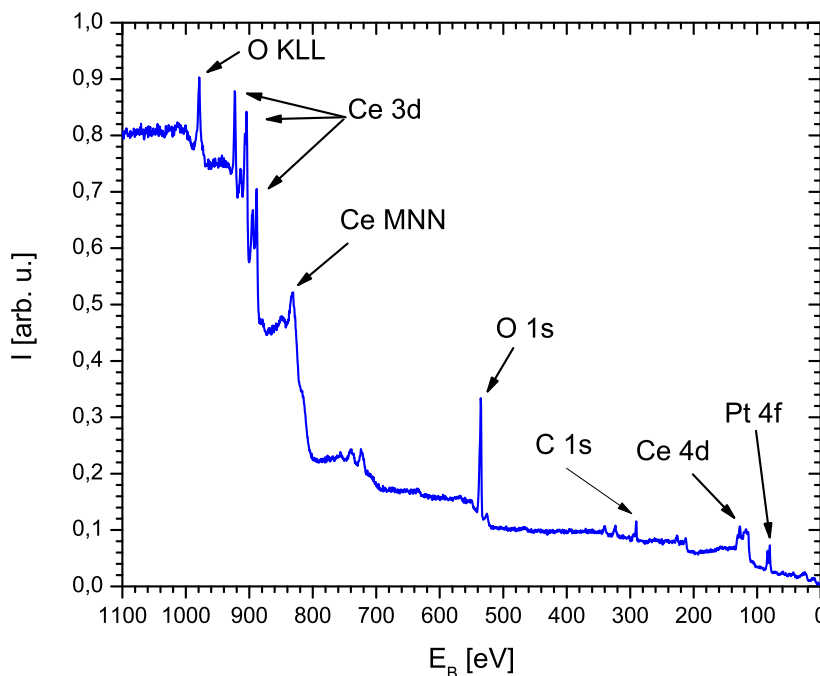
Tabulka 4.1: Parametry naprašování vzorků

Pro každou sadu parametrů byly připraveny dva vzorky – jeden pro měření v aparatuře pro rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (XPS), kdy byl jako substrát použit křemíková destička o rozměrech 10x10 mm, a druhý určený pro aparaturu infračervené absorpční spektroskopie (IRAS), kdy substrátem byla skleněná destička se zlatou vrstvou o rozměrech 25x10 mm. Tloušťka připravených vrstev byla podle kalibrační křivky magnetronu přibližně 20 nm.

4.1 Studium vzorků po přípravě

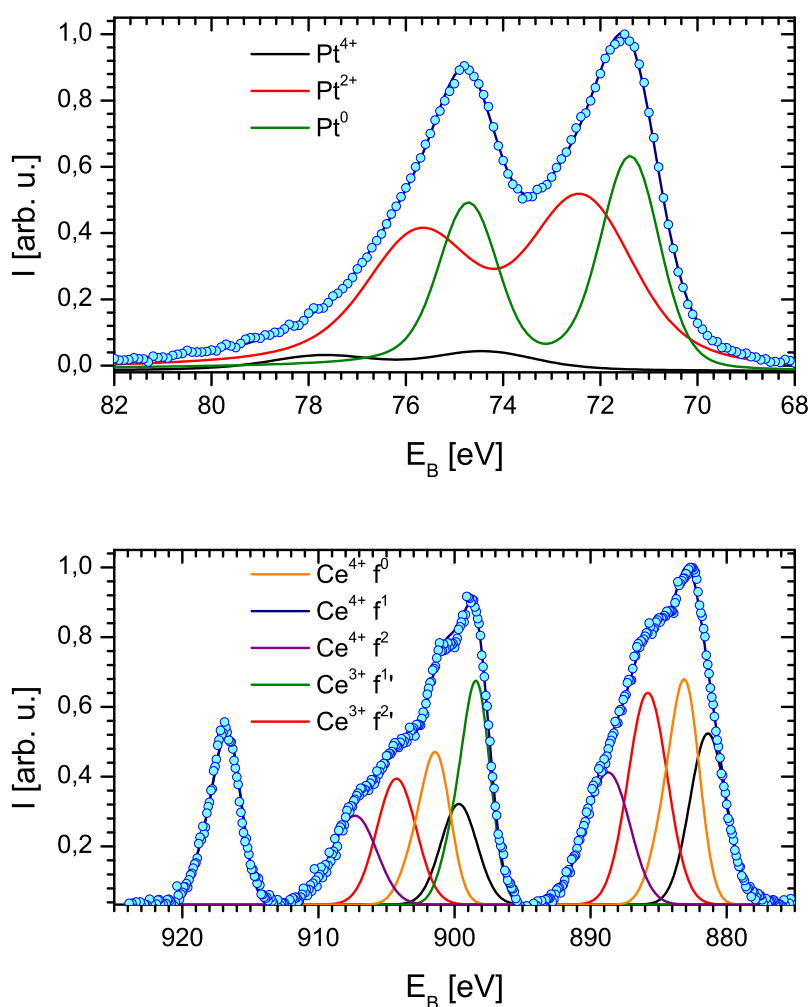
Tato kapitola shrnuje výsledky charakterizace vzorků metodou fotoelektronové spektroskopie. XPS měření probíhala při použití primárního záření čáry K_{α} hliníku o energii 1486,6 eV. Spektra byla snímána pro dvě orientace vzorku vůči analyzátoru – pro polární úhel $\Phi = 0^{\circ}$, kdy normála k povrchu vzorku byla rovnoběžná s osou vstupního otvoru analyzátoru, a pro polární úhel $\Phi = 60^{\circ}$ (úhel mezi normálou k povrchu vzorku a osou vstupního otvoru analyzátoru). Bylo tak dosaženo různé povrchovosti metody (větší pro polární úhel $\Phi = 60^{\circ}$).

Výsledkem analýzy energetického rozdělení elektronů pro celý interval energií, kterou je možno získat při použití konkrétního primárního záření, je tzv. široké spektrum, viz obrázek 4.1 (pro všechny vzorky vypadalo téměř totožně, odlišnosti byly pouze kvantitativního rázu, nikoliv kvalitativní). Jednotlivé píky na širokém spektru byly přiřazeny chemickým prvkům na základě porovnání s atlasem spekter [44].



Obrázek 4.1: Široké spektrum tenké vrstvy připravené magnetronovým naprašováním platiny a oxidu ceričitého

Blíže byly analyzovány píky platiny hladiny 4f a ceru hladiny 3d. Tyto píky byly snímány s vyšším rozlišením a podrobeny další analýze. Naměřená data byla zpracována programem KolXPD [45]. Dublet platiny 4f byl po odečtení pozadí typu Shirley fitován dublety vzniklými konvolucí křivky typu Donijach Sunjic a Gaussovy křivky podle [46]. Přítomny mohou být až tři dublety odpovídající kovové platině (Pt^0) a oxidům PtO (Pt^{2+}) a PtO_2 (Pt^{4+}).



Obrázek 4.2: Příklad spektra platiny hladiny 4f (nahore) a ceru hladiny 3d (dole)

Spektrum odpovídající hladině 3d ceru je poměrně složité. Je v něm možno identifikovat až pět dubletů – tři dublety odpovídající CeO_2 (Ce^{4+}) a dva dublety odpovídající Ce_2O_3 (Ce^{3+}). Tato struktura je dána různou elektronovou konfigu-

rací hladiny 4f po emisi elektronu z hladiny 3d. Pro Ce^{4+} nemusí být hladina 4f obsazena (f^0 , jde rovněž o počáteční elektronovou konfiguraci před emisí elektronu z 3d), případně může být obsazena jedním (f^1) nebo dvěma (f^2) elektrony. Pro Ce^{3+} může být hladina 4f obsazena jedním ($f^{1'}$, jde o počáteční elektronovou konfiguraci) případně dvěma ($f^{2'}$) elektrony [47]. Spektru Ce 3d bylo nejdříve odečteno pozadí typu Shirley a jednotlivé dublety byly poté fitovány Voigtovými profily. Pro všechny dublety odpovídající Ce^{4+} byla zavedena asymetrie podle [48] (Píky dubletu jsou rovny součtu Voigtova profilu a Gaussovy křivky se zafixovanými parametry). Příklad zpracovaného spektra je možno vidět na obrázku 4.2.

Vzorek 1

Spektra hladin Pt 4f a Ce 3d jsou zobrazena na obrázku 4.3 pro oba měřené polární úhly. Na základě metody relativních citlivostních faktorů, kdy koncentrace C_x prvku x je dána vztahem

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{RSF_x}}{\sum \frac{I_i}{RSF_i}} \quad (4.1)$$

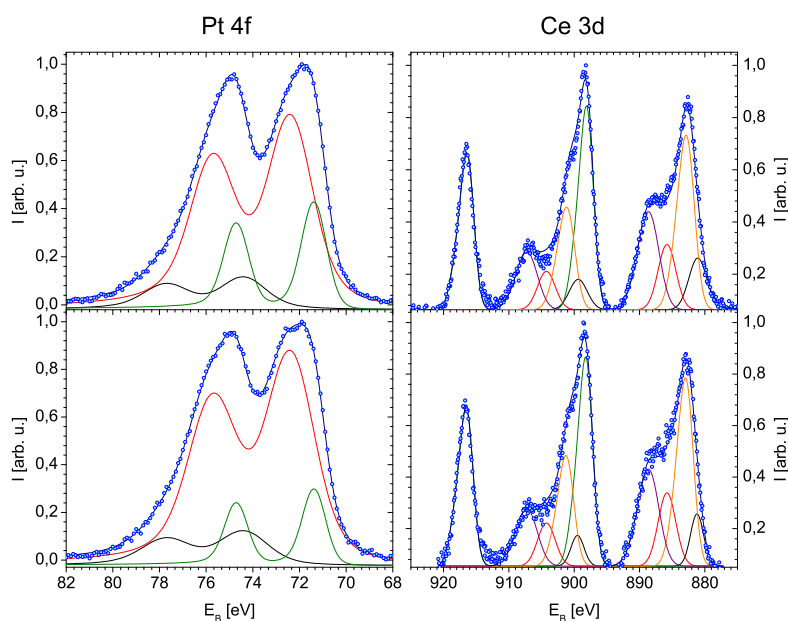
kde I je intenzita hlavního píku daného prvku v širokém spektru a RSF je jeho relativní citlivostní faktor (z angl. Relative Sensitivity Factor), byla spočtena relativní koncentrace prvků (platina, cer, kyslík a uhlík) detekovaných ve vzorku. Výsledky pro vzorek 1 jsou uvedeny v tabulce 4.2 (RSF byly převzaty z [44]). Tato metoda byla použita k výpočtu relativních koncentrací prvků u všech vzorků.

Prvek	RSF	$\Phi = 0^\circ$	$\Phi = 60^\circ$
Pt	5,575	15 %	13 %
Ce	8,808	14 %	10 %
O	0,711	57 %	43 %
C	0,296	14 %	34 %

Tabulka 4.2: Relativní koncentrace prvků ve vzorku 1

Na obrázku 4.3 jsou zaznamenána spektra hladin Pt 4f a Ce 3d pro oba měřené polární úhly. Ze spekter Pt 4f je patrné, že stav Pt^0 měl vyšší intenzitu pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$, naopak stav Pt^{2+} pro úhel $\Phi = 60^\circ$. Relativní zastoupení stavu Pt^{4+}

bylo pro oba úhly přibližně stejné. Vyjádřeno číselně bylo zastoupení stavů Pt^0 , Pt^{2+} a Pt^{4+} ve spektru Pt 4f po řadě 20,8 %, 67,8 % a 11,4 % pro $\Phi = 0^\circ$ a 13 %, 76,5 % a 10,5 % pro $\Phi = 60^\circ$. Co se týče hladiny Ce 3d, pouhým okem není mezi spektry pro jednotlivé úhly vidět rozdíl – relativní zastoupení složky Ce^{4+} bylo 80,7 % pro $\Phi = 0^\circ$ a 81,8 % pro $\Phi = 60^\circ$. Relativní zastoupení složky Ce^{3+} bylo komplementární ke složce Ce^{4+} .



Obrázek 4.3: Spektra hladin Pt 4f a Ce 3d vzorku 1 pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (nahore) a $\Phi = 60^\circ$ (dole)

Vzorek 2

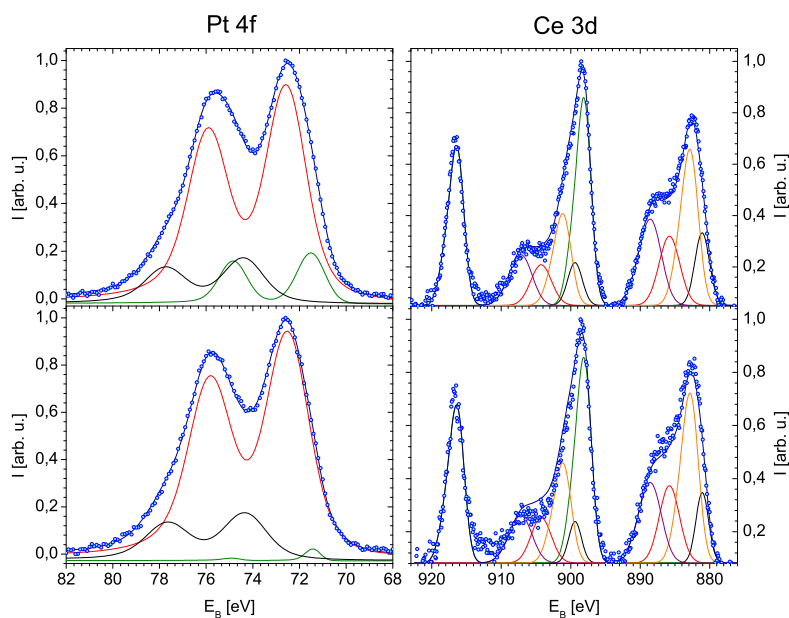
Relativní koncentrace prvků zaznamenaných ve spektru vzorku 2 jsou shrnuty v tabulce 4.3.

Spektra hladin Pt 4f a Ce 3d jsou zaznamenána na obrázku 4.4. Z porovnání spekter Pt 4f pro různé polární úhly Φ je zřejmé rozdílné relativní zastoupení stavu Pt^0 (1 % pro $\Phi = 60^\circ$ oproti 11,4 % pro $\Phi = 0^\circ$). Relativní zastoupení stavu Pt^{2+} bylo stejně jako v případě vzorku 1 vyšší pro polární úhel $\Phi = 60^\circ$ (81,8 % oproti 73,2 %). Relativní zastoupení stavu Pt^{4+} bylo pro oba polární úhly přibližně stejné (17,2 % oproti 15,4 %).

Prvek	RSF	$\Phi = 0^\circ$	$\Phi = 60^\circ$
Pt	5,575	14 %	12 %
Ce	8,808	12 %	7 %
O	0,711	59 %	45 %
C	0,296	15 %	36 %

Tabulka 4.3: Relativní koncentrace prvků ve vzorku 2

Stav Ce^{4+} byl zastoupen ve spektrech Ce 3d 77,5 % pro $\Phi = 0^\circ$ a 78,1 % pro $\Phi = 60^\circ$. Stav Ce^{3+} byl zastoupen komplementárně ke stavu Ce^{4+} .



Obrázek 4.4: Spektra hladin Pt 4f a Ce 3d vzorku 2 pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (nahore) a $\Phi = 60^\circ$ (dole)

Vzorek 3

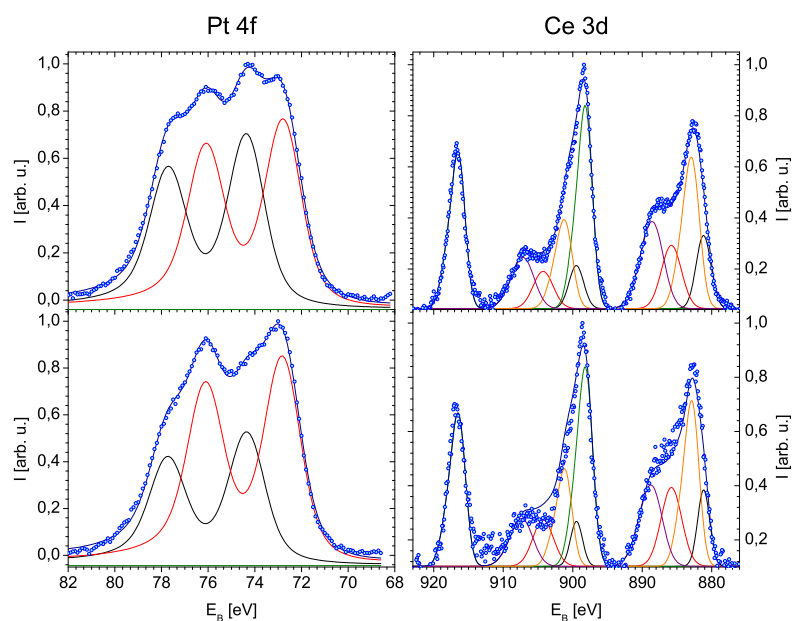
Relativní koncentrace prvků přítomných ve vzorku 3 jsou zaznamenány v tabulce 4.4.

Na spektrech hladiny Pt 4f, která jsou společně se spektry Ce 3d zaznamenána na obrázku 4.5, je možné si povšimnout absence stavu Pt^0 . Vzorek 3 tedy po přípravě obsahoval pouze platinu v oxidických stavech Pt^{2+} a Pt^{4+} . Relativní

Prvek	RSF	$\Phi = 0^\circ$	$\Phi = 60^\circ$
Pt	5,575	12 %	10 %
Ce	8,808	14 %	6 %
O	0,711	59 %	46 %
C	0,296	15 %	38 %

Tabulka 4.4: Relativní koncentrace prvků ve vzorku 3

zastoupení stavu Pt^{4+} bylo vyšší pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (47 %) než pro $\Phi = 60^\circ$ (37,9 %). Vzhledem k absenci stavu Pt^0 bylo relativní zastoupení stavu Pt^{2+} komplementární k zastoupení stavu Pt^{4+} . Stav Ce^{4+} byl ve spektru Ce 3d zastoupen pro oba polární úhly téměř totožně: 78 % pro $\Phi = 0^\circ$ a 76,5 % pro $\Phi = 60^\circ$. Stav Ce^{3+} byl zastoupen komplementárně ke stavu Ce^{4+} .



Obrázek 4.5: Spektra hladin Pt 4f a Ce 3d vzorku 3 pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (nahore) a $\Phi = 60^\circ$ (dole)

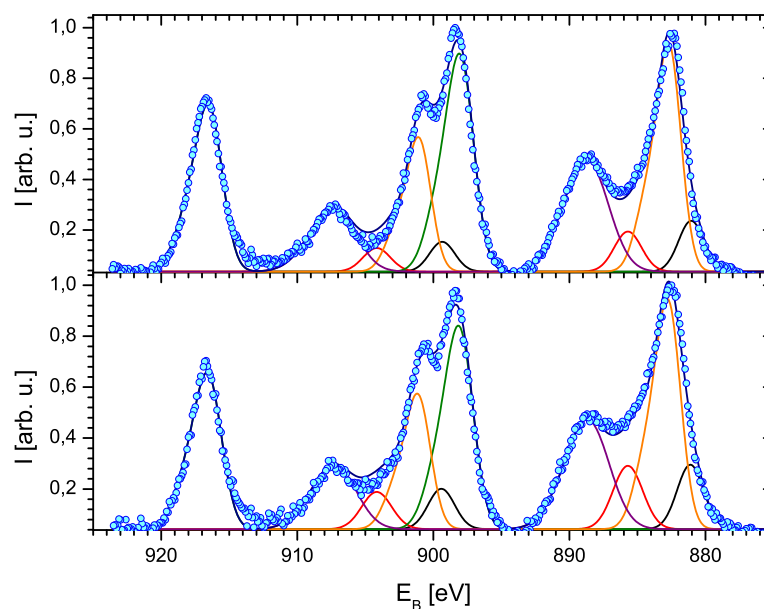
Vzorek 4

Tento vzorek byl připraven magnetronovým naprašováním pouze z terče tvořeného oxidem ceričitým. I tento vzorek byl měřen pro dva polární úhly. Relativní zastoupení detekovaných prvků jsou zaznamenáno v 4.5.

Prvek	RSF	$\Phi = 0^\circ$	$\Phi = 60^\circ$
Ce	8,808	25 %	20 %
O	0,711	60 %	44 %
C	0,296	15 %	36 %

Tabulka 4.5: Relativní koncentrace prvků ve vzorku 4

Na obrázku 4.6 jsou k vidění spektra hladiny Ce 3d pro oba polární úhly. Je možno si povšimnout o málo vyššího relativního zastoupení stavu Ce^{3+} pro $\Phi = 60^\circ$ oproti polárnímu úhlu $\Phi = 0^\circ$ (16 % oproti 11 %). Stav Ce^{4+} byl zastoupen komplementárně ke stavu Ce^{3+} .



Obrázek 4.6: Spektra hladiny Ce 3d vzorku 4 pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (nahore) a $\Phi = 60^\circ$ (dole)

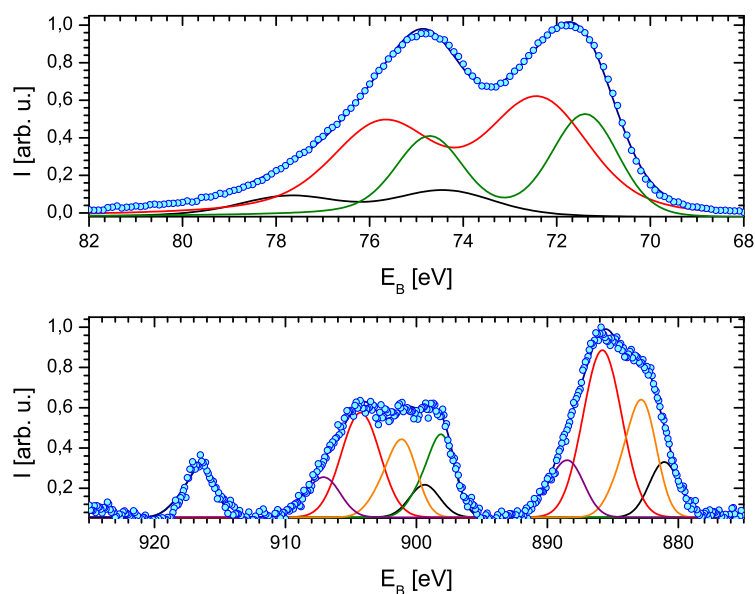
Vzorek 0

Vzorek 0 byl připraven jako zkušební. Bylo změřeno pouze spektrum za pokojové teploty pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$, které je na obrázku 4.7. Posléze došlo ke kontaminaci vzorku sírou z jiného vzorku, který byl omylem přiložen k tomuto do přípravné komory aparatury XPS. Relativní koncentrace detekovaných prvků před kontaminací jsou uvedeny v tabulce 4.6.

Prvek	RSF	$\Phi = 0^\circ$
Pt	5,575	27 %
Ce	8,808	12 %
O	0,711	44 %
C	0,296	17 %

Tabulka 4.6: Relativní koncentrace prvků ve vzorku 0

Ze spekter na obrázku 4.7 byla určena zastoupení jednotlivých stavů jak pro hladinu Pt 4f, tak pro Ce 3d. Stav Pt^0 byl zastoupen 31,7 %, stav Pt^{2+} 55,6 % a stav Pt^{4+} 12,7 %. Na výsledném spektru hladiny Ce 3d se stav Ce^{4+} podílel 68,2 % a stav Ce^{3+} zbývajícími 31,8 %.



Obrázek 4.7: Spektra hladin Pt 4f (nahore) a Ce 3d (dole) vzorku 0 pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$

Porovnáním výsledků z tabulek uvedených doposud v této kapitole lze dojít k několika závěrům. Relativní zastoupení platiny spočítané na základě relativních citlivostních faktorů ve vzorcích klesalo s tím, jak klesal odporašovací výkon přivedený na platinový terč magnetronu. To byl očekávaný výsledek. Relativní zastoupení kyslíku a uhlíku bylo pro sadu vzorků vždy přibližně stejné pro daný polární úhel. Poměr zastoupení kyslíku a ceru bylo mnohem vyšší, než by byl poměr odpovídající oxidu ceričitému (tedy dva atomy kyslíku na jeden atomu ceru) a samozřejmě vyšší, než by odpovídalo oxidu ceritému. Tento fakt je možno vysvětlit adsorpcí nečistot na vzorek při jeho přenosu z aparatury magnetronového naprašování do aparatury XPS. K naadsorbování nečistot došlo, což je zřejmé z přítomnosti uhlíku na vzorku (polutanty mohly být například oxid uhelnatý, oxid uhličitý, voda, hydroxylové skupiny a další molekuly obsahující atomy uhlíku a kyslíku).

Dále je možno soudit, že zřejmě docházelo k segregaci atomů platiny v povrchovějších vrstvách vzorku. Poměr relativních zastoupení Pt/Ce byl pro vzorky 1–3 přibližně jedna pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$. Pro polární úhel $\Phi = 60^\circ$ (detekované elektrony unikají z menší hloubky pod povrchem vzorku) byl ale poměr vyšší: od hodnoty 1,3 do 1,7. Jelikož intenzita je veličina integrální, absolutní poměr Pt/Ce mohl být ještě vyšší. Navíc segregace Pt se jevila být tím vyšší, čím méně Pt bylo přítomno ve vrstvě.

Z informací získaných ze spekter hladiny Ce 3d pro vzorky 1–3 je zřejmé, že poměr relativních zastoupení stavů Ce^{4+} ku Ce^{3+} byl podobný: asi 3,5 pro vzorky 1 a 3 a 4,2 pro vzorek 2 (poměry byly přibližně stejné pro oba polární úhly). Ve vzorku 4 nebyla přítomna žádná platina a poměr stavů se výrazně lišil pro různé Φ : 8 pro $\Phi = 0^\circ$ a 5,3 pro $\Phi = 60^\circ$. Platina přítomná ve vzorku měla pravděpodobně redukční vliv na cer a způsobila sblížení hodnot poměrů relativních zastoupení pro měřené polární úhly. Pro vzorek 0 chybí měření při $\Phi = 60^\circ$, takže se lze jen domnívat, že poměr zastoupení by byl podobný poměru při $\Phi = 0^\circ$, které bylo rovno cca 2,1.

Nejrozdílnější výsledky byly získány při měření spekter Pt 4f. Zde se vzorky od sebe podstatně lišily. Vzorky 0 a 1 byly připravovány za podobných podmínek a jejich spektra jsou si velmi podobná – v obou případech lze pozorovat zastoupení

stavů Pt^0 , Pt^{2+} i Pt^{4+} . Spektra vzorku 2 sice také obsahují všechny tři stavy, ale stav Pt^0 byl pro úhel $\Phi = 0^\circ$ zastoupen výrazně méně a pro polární úhel 60° téměř vymizel. To nastalo až pro vzorek 3, kdy spektrum hladiny Pt 4f obsahovalo pouze stavy Pt^{2+} a Pt^{4+} . Čím menší byl tedy obsah platiny ve vzorku, tím méně byla zastoupena kovová platina. Nejvíce byl zastoupen stav Pt^{2+} – pravděpodobně je to tedy nejběžnější stav Pt při její přítomnosti v tenké vrstvě společně s oxidy ceru. Porovnání spekter z hlediska polárního úhlu naznačuje, že stav Pt^{2+} byl segregován nejvíce při povrchu vzorku, naopak stav Pt^0 se nejvíce vyskytoval hlouběji pod povrchem.

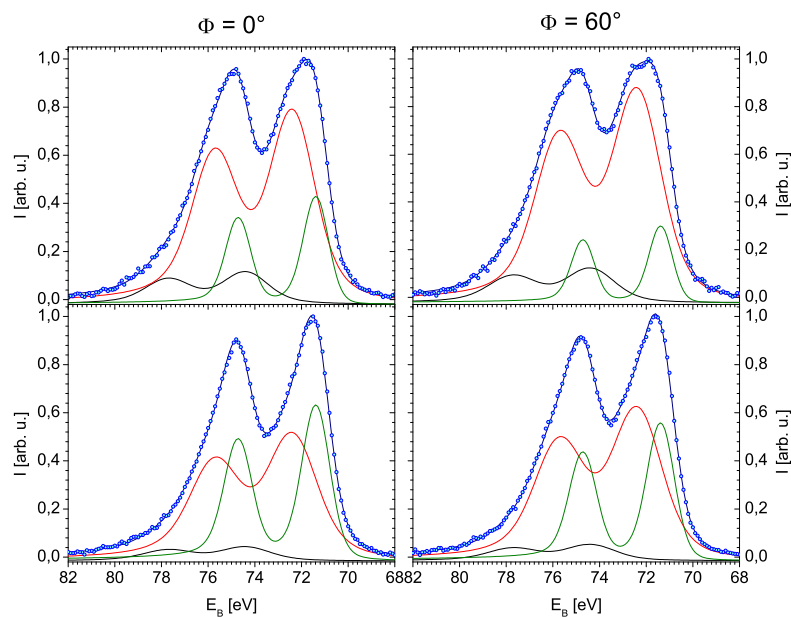
4.2 Teplotní studium vzorků

Metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie byly změřeny sady spekter vzorků 1 – 4 pro teploty v intervalu od pokojové do $t = 250^\circ\text{C}$ s krokem 20°C (při stejných teplotách na připravených vrstvách probíhalo měření adsorpce oxidu uhelnatého metodou infračervené absorpční spektroskopie). Při dané teplotě byla změřena XPS spektra pro obě polohy vzorků (polární úhel $\Phi = 0^\circ$ a 60°). Vzorek 0 nebyl teplotně studován, protože byl chemicky pozměněn předešlou kontaminací sírou a výsledky by tímto byly ovlivněny. V této kapitole jsou tedy shrnuty výsledky získané měřením vzorků 1–4.

Vzorek 1

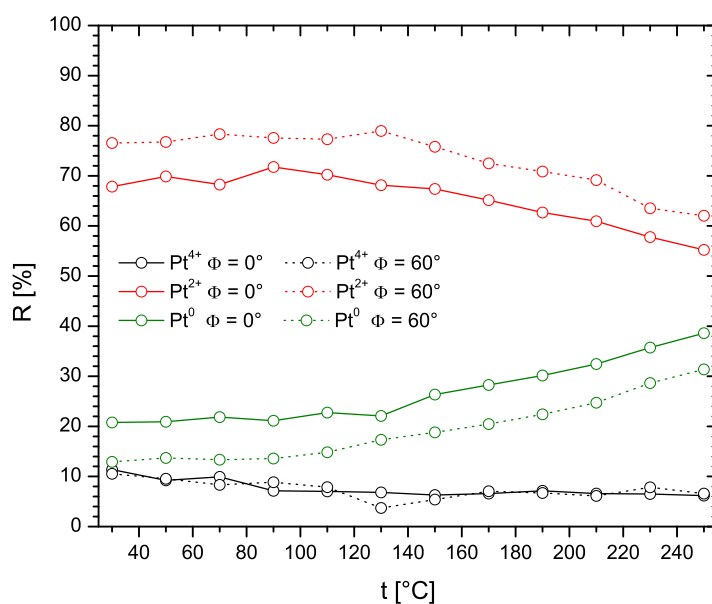
Na obrázku 4.8 jsou zobrazena spektra hladiny Pt 4f získaná měřením při pokojové teplotě a při teplotě $t = 250^\circ\text{C}$ pro obě hodnoty polárního úhlu Φ . Ze spekter je na první pohled znatelná redukce platiny – příspěvky dubletů odpovídajících stavům Pt^{4+} a Pt^{2+} se snižují a naproti tomu příspěvek dubletu odpovídající kovové platině Pt^0 se zvyšuje pro oba polární úhly.

Ze znalosti ploch pod fity jednotlivých stavů byla určena změna jejich relativního zastoupení mezi krajními hodnotami intervalu zkoumaných teplot. Pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ příspěvek Pt^{4+} poklesl z 11,4 % na 6,2 %, příspěvek Pt^{2+} poklesl z 67,8 % na 55,2 % a příspěvek Pt^0 vzrostl z 20,8 % na 38,6 %. Pro polární úhel $\Phi = 60^\circ$ byly změny následující: příspěvek stavu Pt^{4+} poklesl z 10,5 % na 6,5 %, příspěvek Pt^{2+} poklesl z 76,5 % na 62 % a příspěvek Pt^0 vzrostl z



Obrázek 4.8: Porovnání spekter Pt 4f vzorku 1 pro $\Phi = 0^\circ$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250^\circ\text{C}$ (dole)

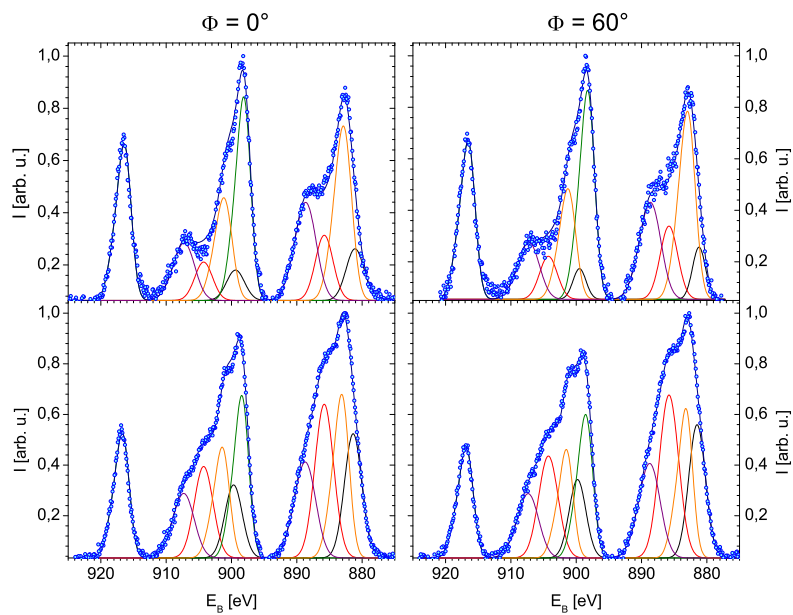
13 % na 31,5 %. Relativní zastoupení R jednotlivých stavů pro všechna měření daného teplotního intervalu jsou vynesena v grafu na obrázku 4.9. Je zřejmé, že v počátečních fázích ohřevu se zastoupení stavu Pt^0 mění jen minimálně, jeho zastoupení začíná zřetelně vzrůstat až od teploty přibližně 110°C pro polární úhel $\Phi = 60^\circ$. Nárůst této složky pro úhel $\Phi = 0^\circ$ začíná být zřejmý od teploty 130°C . Příspěvek složky Pt^{2+} nejdříve mírně narůstá a v pozdějších fázích ohřevu klesá (pro obě hodnoty polárního úhlu Φ). Složka Pt^{4+} po celou dobu ohřevu klesá.



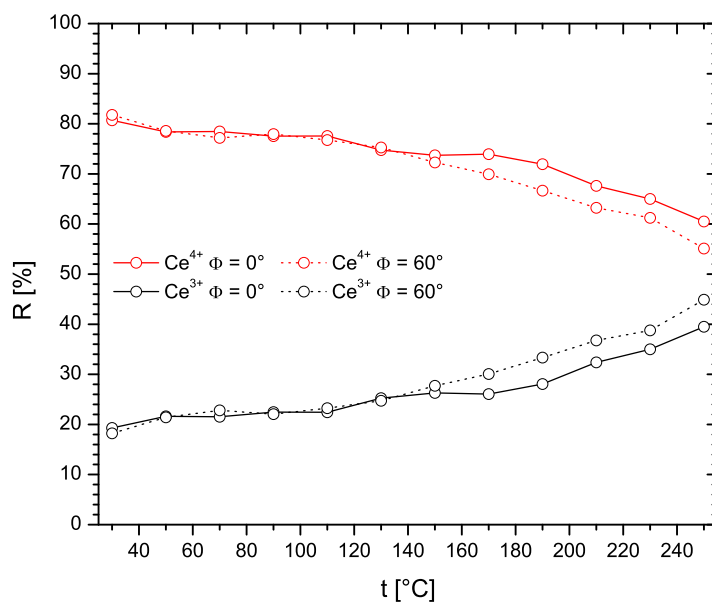
Obrázek 4.9: Relativní zastoupení R stavů Pt^{4+} , Pt^{2+} a Pt^0 ve spektru Pt 4f vzorku 1 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^\circ$ a 60°

Spektra hladiny Ce 3d pro oba polární úhly Φ a teploty na začátku a konci měření jsou zobrazena na obrázku 4.10. Ze zmíněného obrázku je zřejmé, že cer se, stejně jako platina, během ohřevu redukoval – příspěvky dubletů odpovídajících stavu Ce^{3+} se zvýšily a příspěvky dubletů odpovídajících stavu Ce^{4+} naopak poklesly. Relativní zastoupení složky oxidu ceritého ve spektru Ce 3d vzrostlo z počátečních 19,3 % na 39,5 % pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (z 18,2 % na 44,9 % pro $\Phi = 60^\circ$) a relativní zastoupení složky oxidu ceričitého pokleslo z 80,7 % na 60,5 % pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (z 81,8 % na 55,1 % pro $\Phi = 60^\circ$).

I pro cer byla vynesena závislost relativního zastoupení R jednotlivých oxidických složek ve spektru Ce 3d na teplotě (viz graf na obrázku 4.11). Z grafu je patrné, že cer na povrchu vzorku se při ohřevu redukoval více, než cer ve větší hloubce pod povrchem.



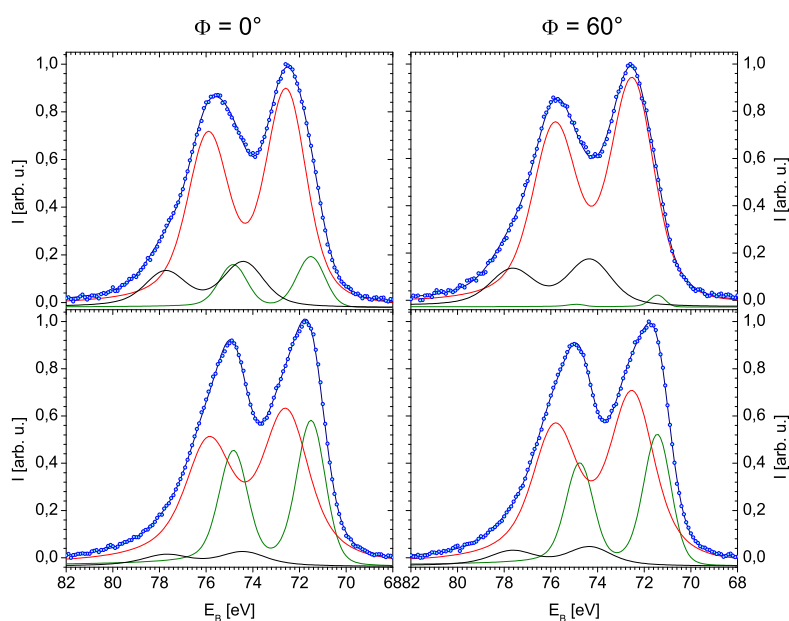
Obrázek 4.10: Porovnání spekter Ce 3d vzorku 1 pro $\Phi = 0^{\circ}$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dole)



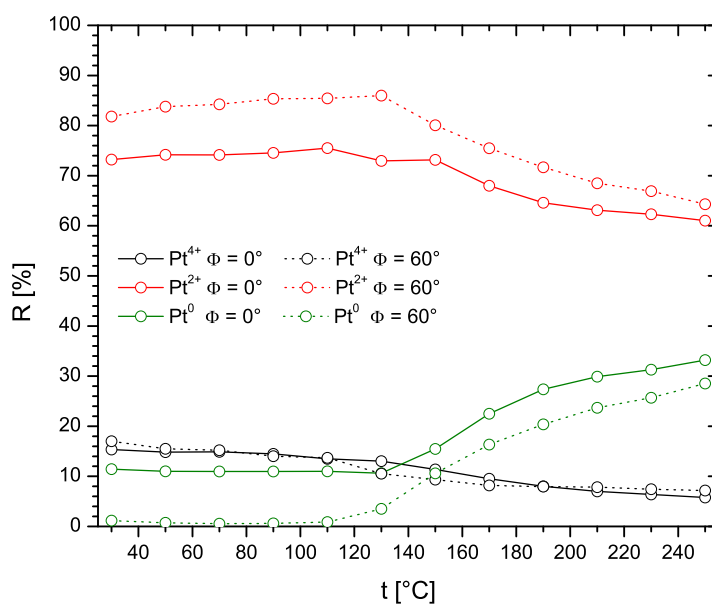
Obrázek 4.11: Změna relativního zastoupení R stavů Ce^{4+} a Ce^{3+} ve spektru Ce 3d vzorku 1 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^{\circ}$ a 60°

Vzorek 2

Ze spekter Pt 4f pro pokojovou teplotu a teplotu $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, která jsou zobrazena na obrázku 4.12, je zřejmé, že opět dochází k redukci vzorku – příspěvek kovové platiny narůstá, naopak příspěvky iontových stavů platiny klesají. Relativní přírůstek dubletu stavu Pt^0 je vyšší pro $\Phi = 60^{\circ}$: zastoupení Pt^0 vzrostlo z přibližně 1 % na 28,5 % oproti přírůstku z 11,4 % na 33,2 % pro úhel $\Phi = 0^{\circ}$. Příspěvek stavu Pt^{2+} poklesl z 73,2 % (81,8 %) na 61 % (64,3 %) pro $\Phi = 0^{\circ}$ (pro $\Phi = 60^{\circ}$). Příspěvek stavu Pt^{4+} se změnil z 15,4 % na 5,8 % pro polární úhel $\Phi = 0^{\circ}$ a z 17,2 % na 7,2 % pro $\Phi = 60^{\circ}$. Relativní zastoupení R jednotlivých složek spektra Pt 4f v celém měřeném teplotním intervalu je vyneseno v grafu na obrázku 4.13.



Obrázek 4.12: Porovnání spekter Pt 4f vzorku 2 pro $\Phi = 0^{\circ}$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dole)

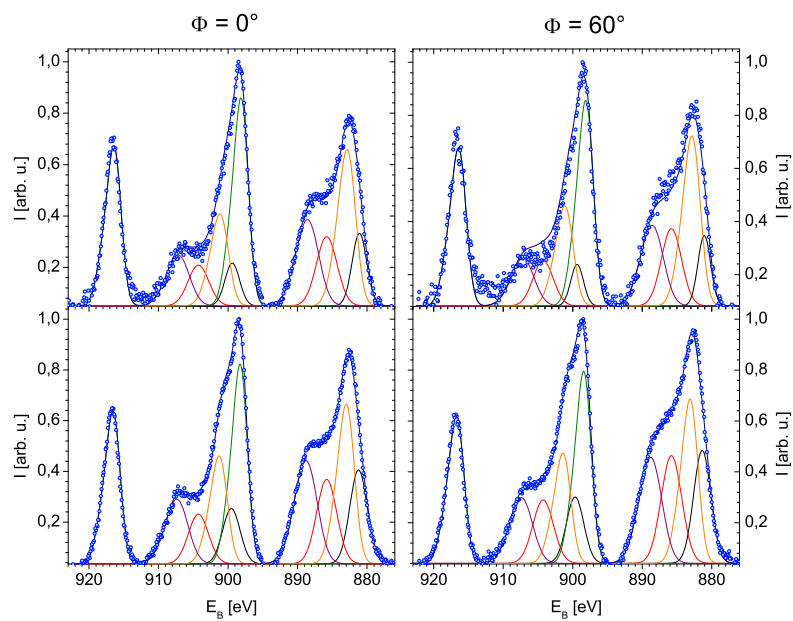


Obrázek 4.13: Relativní zastoupení R stavů Pt^{4+} , Pt^{2+} a Pt^0 ve spektru Pt 4f vzorku 2 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^\circ$ a 60°

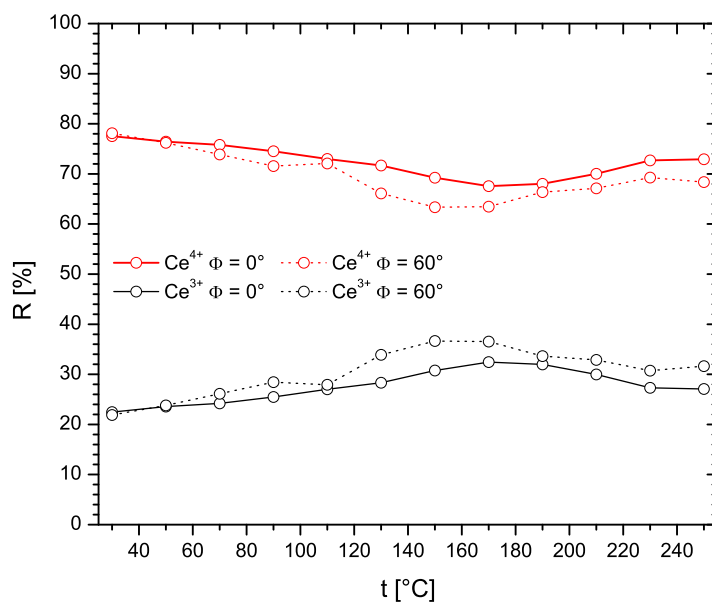
Podobně jako u předchozího vzorku i zde byl relativní příspěvek R složky Pt^0 téměř konstantní pro počáteční fáze ohřevu, výrazněji začal růst až od teploty 130°C pro $\Phi = 0^\circ$ a od $t = 110^\circ\text{C}$ pro $\Phi = 60^\circ$. Relativní příspěvek R složky Pt^{2+} pro oba úhly Φ nejdříve opět mírně vzrůstal, aby od teploty přibližně 130°C začal klesat. Relativní zastoupení složky Pt^{4+} se snižovalo po celou dobu ohřevu vzorku, výrazněji od teploty 130°C .

Porovnání spekter hladiny Ce 3d pro oba polární úhly a teploty na začátku a konci měření jsou uvedena na obrázku 4.18. Na první pohled je zřejmé, že došlo k redukci Ce. Relativní zastoupení složky Ce^{4+} během ohřevu vzorku pokleslo z $77,5\%$ pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ (z $78,1\%$ pro $\Phi = 60^\circ$) na $72,9\%$ ($68,4\%$). Zastoupení složky Ce^{3+} se změnilo komplementárně ke složce Ce^{4+} .

Relativní zastoupení R jednotlivých složek pro celý interval měřených teplot je vyneseno v grafu na obrázku 4.15. Z grafu je zřejmé, že přibližně do teploty 170°C zastoupení složky Ce^{3+} stoupalo, později ale začalo opět mírně klesat, což nebylo u vzorku 1 pozorováno.



Obrázek 4.14: Porovnání spekter Ce 3d vzorku 2 pro $\Phi = 0^\circ$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250^\circ\text{C}$ (dole)



Obrázek 4.15: Změna relativního zastoupení R stavů Ce^{4+} a Ce^{3+} ve spektru Ce 3d vzorku 2 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^\circ$ a 60°

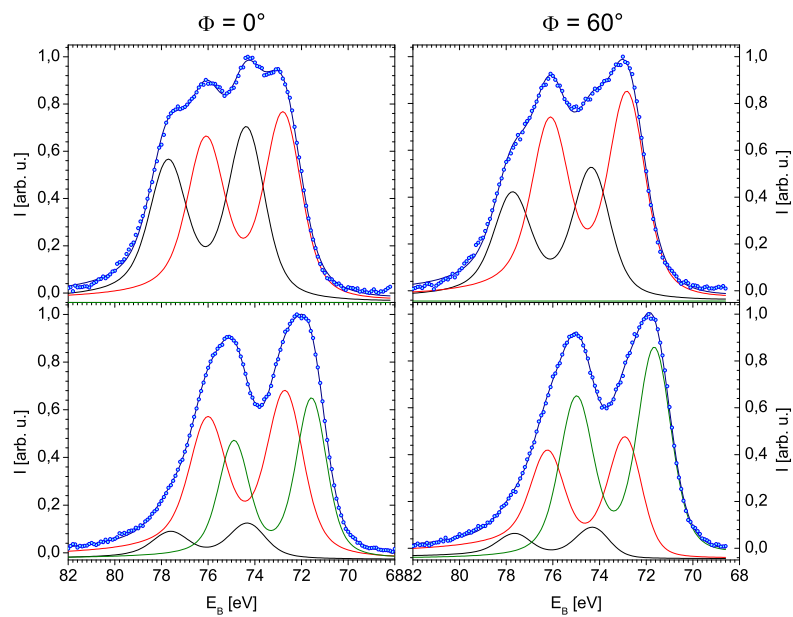
Vzorek 3

Na obrázku 4.16 je k vidění porovnání spekter hladiny Pt 4f vzorku 3 pro oba polární úhly 0° a 60° a dvě teploty – pokojovou a $t = 250^\circ\text{C}$. Tento vzorek se choval obdobně jako předchozí. Během ohřevu došlo ke značné redukci – příspěvek stavu Pt^0 nebyl za pokojové teploty ve spektrech vůbec pozorovatelný, ale při teplotě 250°C již byl jeho relativní příspěvek podstatný – 36,8 % pro $\Phi = 0^\circ$ a 53,3 % pro polární úhel $\Phi = 60^\circ$. Naproti tomu relativní zastoupení stavu Pt^{4+} pokleslo: z 47 % na 11 % (z 37,9 % na 9 % pro $\Phi = 60^\circ$). Relativní zastoupení stavu Pt^{2+} se pro $\Phi = 0^\circ$ téměř nezměnilo (53 % při pokojové teplotě a 52,2 % při $t = 250^\circ\text{C}$), ale pro $\Phi = 60^\circ$ byla změna výrazná (z 62,1 % na 47,7 %).

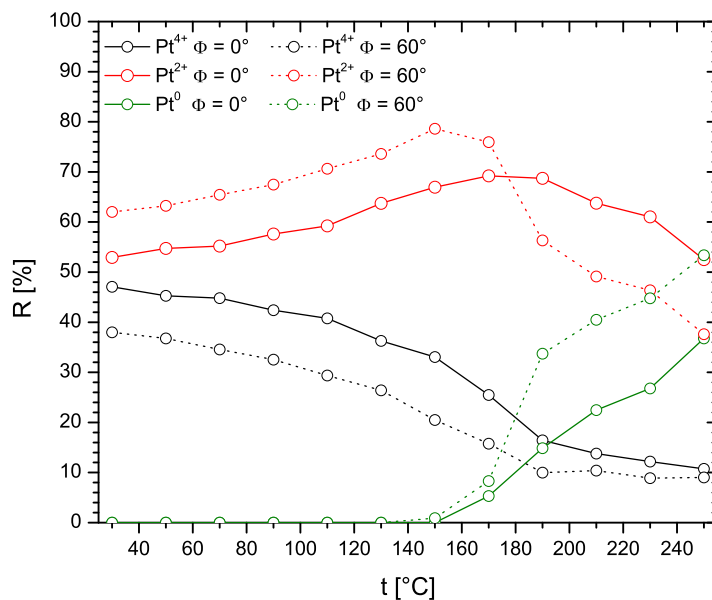
V grafu na obrázku 4.17 jsou vynesena relativní zastoupení R jednotlivých stavů platiny v průběhu celého měření. Stav Pt^0 se ve spektrech pro teploty nižší než 150°C pro $\Phi = 0^\circ$ (130°C pro $\Phi = 60^\circ$) vůbec nevyskytoval. Po překročení těchto teplot jeho relativní zastoupení strmě narůstalo. Relativní zastoupení stavu Pt^{2+} z počátku opět narůstalo a přibližně při teplotě 150°C ($\Phi = 60^\circ$) a 190°C ($\Phi = 0^\circ$) začalo klesat. Zastoupení stavu Pt^{4+} klesalo po celou dobu ohřevu vzorku.

Na obrázku 4.18 jsou vynesena spektra Ce 3d pro oba polární úhly a dvě teploty – pokojovou a $t = 250^\circ\text{C}$. Je možné si povšimnout, že cer byl redukovánější při zvýšené teplotě oproti teplotě pokojové. Relativní zastoupení složky Ce^{3+} vzrostlo z 22 % na 28,9 % pro polární úhel $\Phi = 0^\circ$ a z 23,5 % na 29,3 % pro $\Phi = 60^\circ$. Relativní zastoupení složky Ce^{4+} se změnilo komplementárně ke stavu Ce^{3+} .

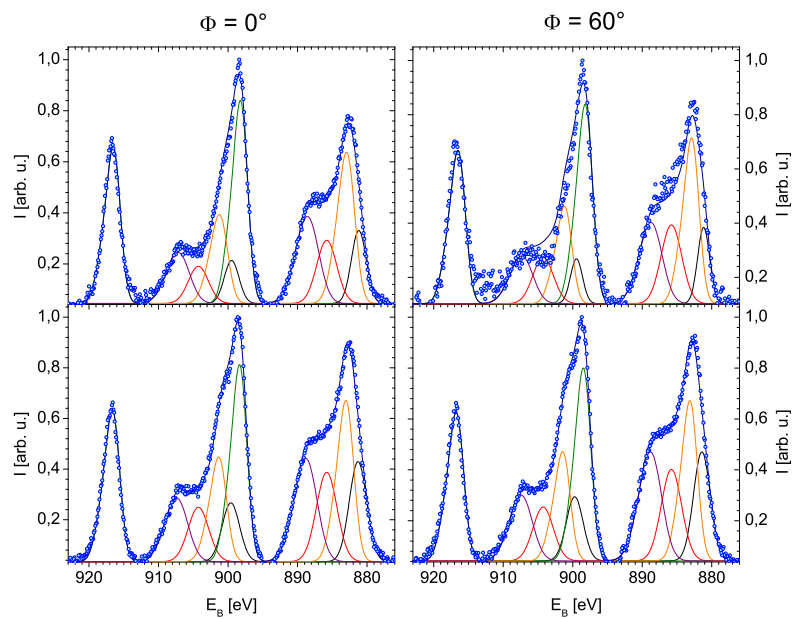
V grafu na obrázku 4.19 jsou zaznamenána relativní zastoupení R stavů Ce^{3+} a Ce^{4+} . Stejně jako u vzorku 2 docházelo nejdříve přibližně do teploty 180°C k růstu příspěvku složky Ce^{3+} , pro vyšší teploty dále její příspěvek klesal.



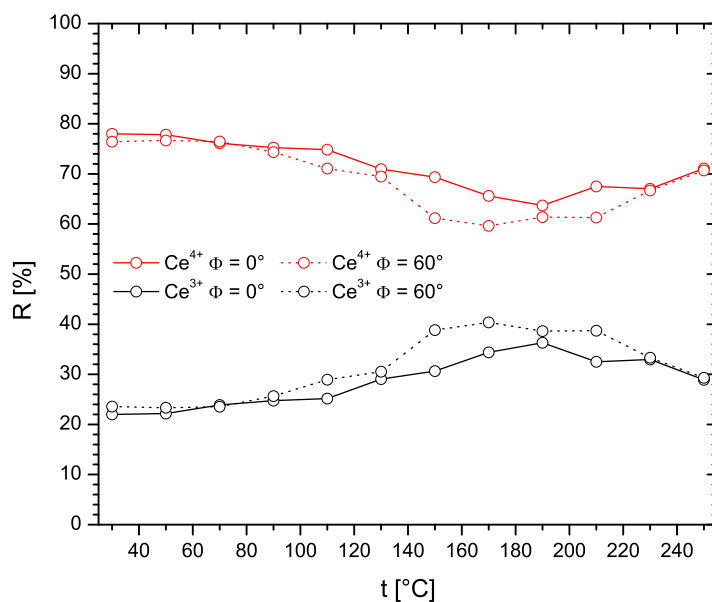
Obrázek 4.16: Porovnání spekter Pt 4f vzorku 3 pro $\Phi = 0^\circ$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250^\circ\text{C}$ (dole)



Obrázek 4.17: Relativní zastoupení R stavů Pt^{4+} , Pt^{2+} a Pt^0 ve spektru Pt 4f vzorku 3 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^\circ$ a 60°



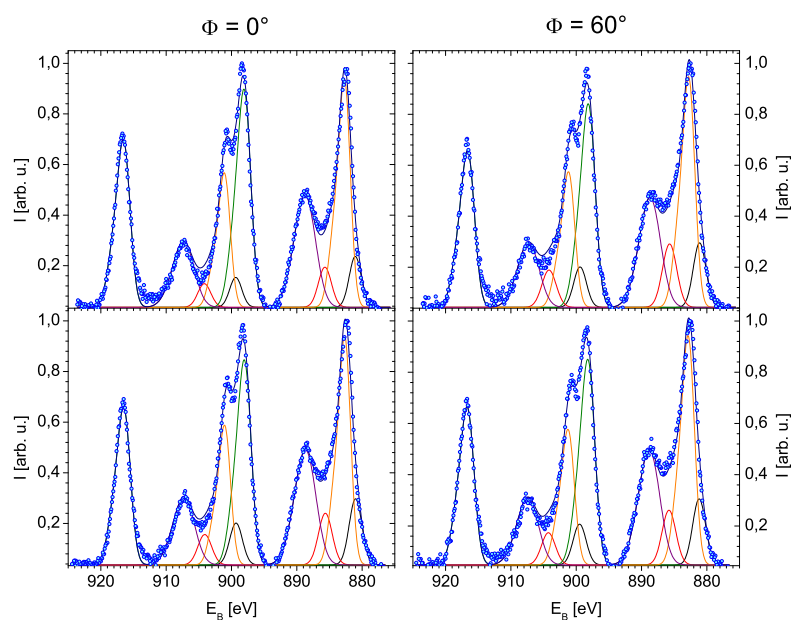
Obrázek 4.18: Porovnání spekter Ce 3d vzorku 3 pro $\Phi = 0^\circ$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250^\circ\text{C}$ (dole)



Obrázek 4.19: Změna relativního zastoupení R stavů Ce^{4+} a Ce^{3+} ve spektru Ce 3d vzorku 3 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^\circ$ a 60°

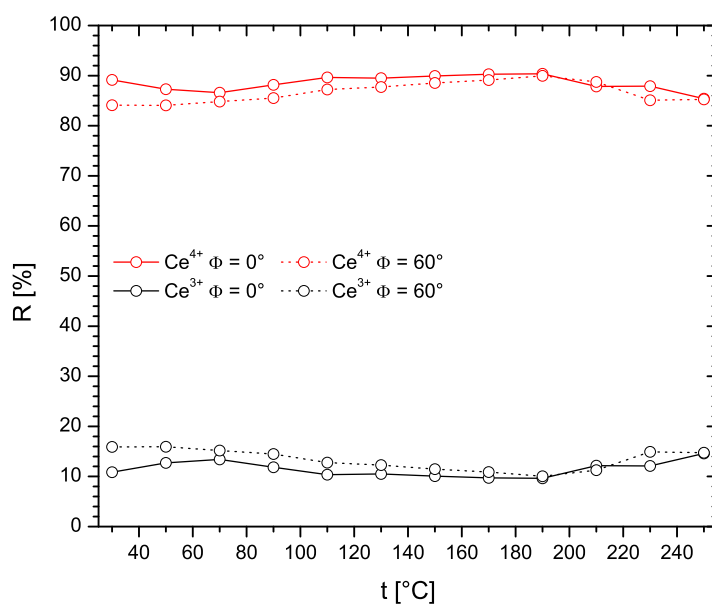
Vzorek 4

Porovnání spekter hladiny Ce 3d vzorku 4 pro oba polární úhly a dvě teploty – pokojovou a $t = 250\text{ °C}$ – je k vidění na obrázku 4.20. Na první pohled je zřejmé, že spektra se v průběhu ohřevu prakticky vůbec nezměnila.



Obrázek 4.20: Porovnání spekter Ce 3d vzorku 4 pro $\Phi = 0^\circ$ a 60° a dvě teploty: pokojová teplota (nahore) a $t = 250\text{ °C}$ (dole)

Dokládají to i konkrétní číselné hodnoty: relativní zastoupení stavu Ce^{4+} pokleslo z 89 % na 85 % pro $\Phi = 0^\circ$ a zůstalo rovno 85 % pro $\Phi = 60^\circ$. Relativní zastoupení stavu Ce^{3+} se změnilo komplementárně k relativnímu zastoupení stavu Ce^{4+} . Minimální změnu zastoupení jednotlivých stavů také dokládá graf na obrázku 4.21, ve kterém jsou zaznamenána relativní zastoupení oxidických stavů ceru v celém intervalu měřených teplot.



Obrázek 4.21: Změna relativního zastoupení R stavů Ce^{4+} a Ce^{3+} ve spektru Ce 3d vzorku 4 v závislosti na teplotě pro $\Phi = 0^\circ$ a 60°

U všech vzorků došlo během ohřevu z pokojové teploty na teplotu $t = 250^\circ\text{C}$ k jejich redukci – zvýšená teplota umožňuje přerušení vazeb atomů kovů s kyslíkem a jeho desorpci ze vzorku. S rostoucí teplotou se pro všechny vzorky snižovalo relativní zastoupení stavu Pt^{4+} . Současně s tímto dějem docházelo k mírnému nárůstu relativního zastoupení stavu Pt^{2+} , a to do teplot přibližně 130°C pro vzorky 1 a 2 a do 150°C pro vzorek 3. Nárůst relativního zastoupení složky Pt^0 začal být patrný od teploty 130°C pro vzorky 1 a 2 a $\Phi = 0^\circ$, pro polární úhel $\Phi = 60^\circ$ příspěvek Pt^0 rostl již od teploty přibližně 110°C . Vzorek 3 se choval odlišně – složka Pt^0 se začala objevovat až pro teplotu $t = 150^\circ\text{C}$. Je možné, že Pt se začala na stav Pt^0 redukovat za nižších teplot podobně jako předcházející vzorky, dublet Pt^0 ale nemusel být ve spektru rozlišen kvůli vysokým intenzitám stavů Pt^{2+} a Pt^{4+} . Přírůstek relativního zastoupení stavu Pt^0 byl vyšší pro všechny vzorky pro $\Phi = 60^\circ$.

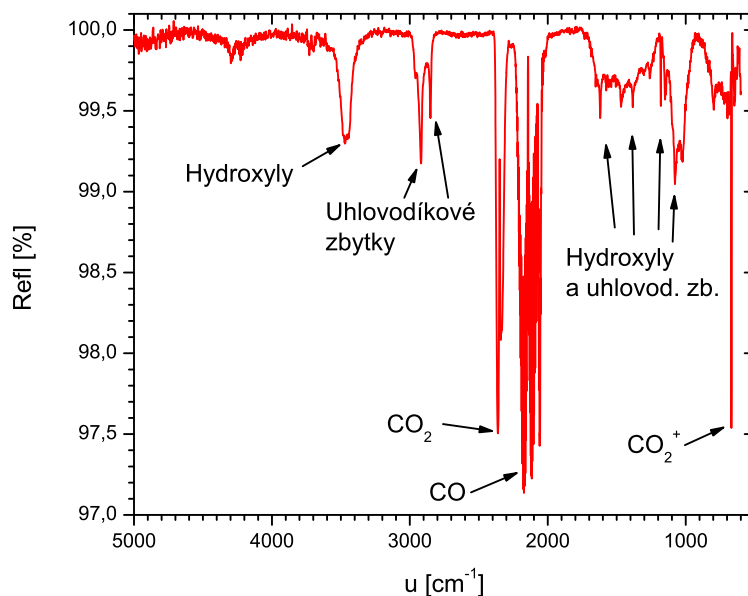
Cer se také během ohřevu redukoval ve všech vzorcích. Srovnáním grafů pro jednotlivé vzorky lze zjistit, že Ce se redukoval více ve vzorcích, ve kterých byla přítomna platina – zatímco u vzorku 4 byl rozdíl v relativním zastoupení stavu

Ce^{3+} na začátku a na konci měření 4 % pro $\Phi = 0^\circ$ a nulový pro $\Phi = 60^\circ$, pro vzorky s Pt se rozdíly pohybují od 6 % (vzorek 3) do 25 % (vzorek 1). S větším množstvím Pt tedy docházelo k znatelnější redukci ceru. U vzorků 2 a 3 se navíc vyskytnul jev částečné zpětné oxidace – Ce se redukoval přibližně do teploty $170^\circ C$ a následně se mírně oxidoval. Tento jev by se dal vysvětlit přesunem kyslíku z větší hloubky pod povrchem vzorku směrem k povrchu a částečnou oxidací ceru v povrchových vrstvách. Redukce ceru byla znatelnější ve spektrech pro $\Phi = 60^\circ$ než ve spektrech pro $\Phi = 0^\circ$.

4.3 Studium adsorpce oxidu uhelnatého

Metodou infračervené absorpční spektroskopie (IRAS) bylo provedeno měření adsorpce oxidu uhelnatého na vzorcích 0–4. Po vložení vzorků byla aparatura nejdříve důkladně vyčerpána a byl prováděn dlouhodobý ohřev vzorku na teplotu přibližně 100 °C, aby došlo k desorpci možných polutantů z povrchu (zejména vodní páry). Poté byl do komory napuštěn oxid uhelnatý a byla měřena infračervená spektra pro různé teploty vzorku v intervalu od pokojové teploty do $t = 250$ °C s krokem 20 °C. Měření byla prováděna v reflexním módu, kdy infračervené záření dopadá na vzorek pod nenulovým úhlem od normály k povrchu, je částečně absorbováno a nepohlčená část je odražena k detektoru, kde je detekována.

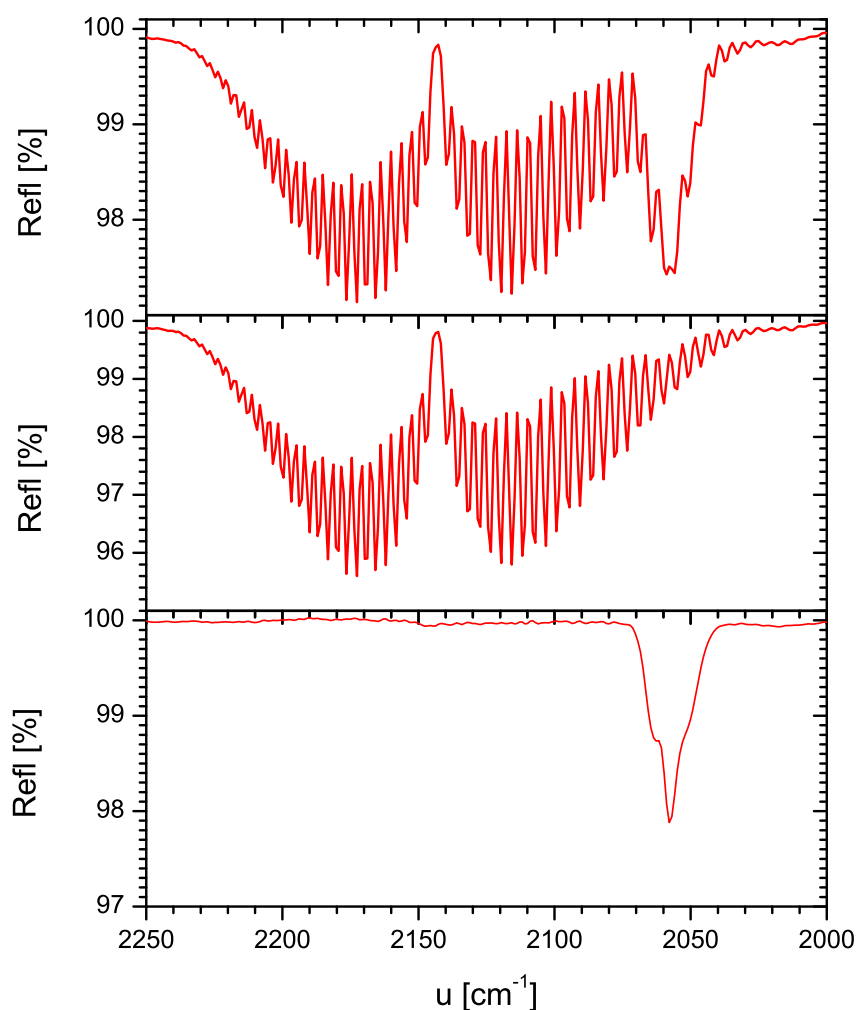
Signál byl zpracován počítačem a výsledkem je reflektivní infračervené spektrum vyjadřující závislost reflektivity Refl (poměr intezity odraženého záření detekovaného detektorem ku intenzitě referenčního signálu) na energii. Příklad spektra je uveden na obrázku 4.22.



Obrázek 4.22: Reflektivní infračervené spektrum

Ve spektru je možno si povšimnout řady charakteristických čar a pásů. V intervalu 2000–2250 cm⁻¹ se nachází vibračně-rotační pás molekul oxidu uhelnatého, které jsou v plynném stavu. Jestliže je molekula adsorbována na povrch

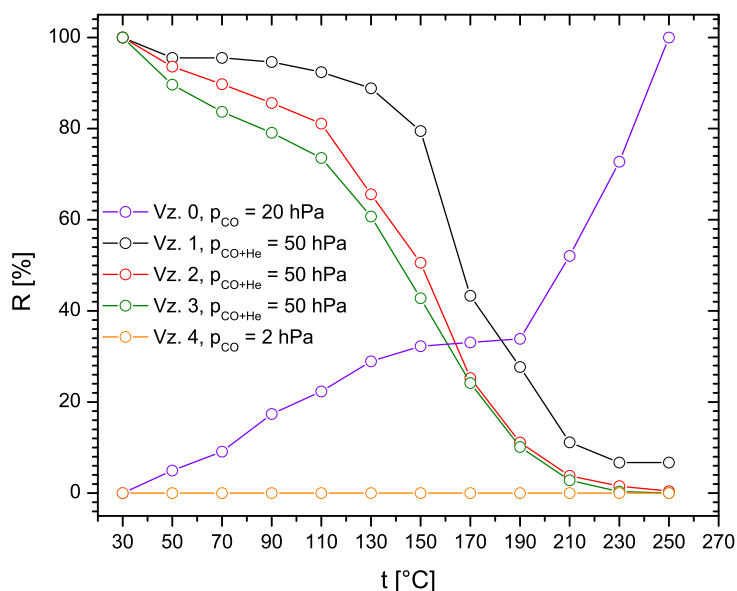
vzorku, dojde ke změně možných vibračních energií a ve spektru se objeví charakteristická čára, v případě měření vzorků pro diplomovou práci jde o čáru na energii 2058 cm^{-1} . Ukázka spektra volné a adsorbované molekuly je uvedena na obrázku 4.23. Tato spektrální čára byla pro výsledky práce určující. Platí, že čím více CO je adsorbováno na povrch, tím je reflexivita Refl na dané energii nižší (více molekul absorbuje více záření dané energie).



Obrázek 4.23: Porovnání spekter oxidu uhelnatého s částí plynu adsorbovaného na povrchu vzorku (nahore), oxidu uhelnatého v plynné fázi (uprostřed) a spektrální čáry adsorbovaného oxidu uhelnatého na vzorku (dole) vzniklé odečtením prostředního spektra od horního spektra

Zpracování spekter v programu OPUS probíhalo následovně. Nejdříve bylo odečteno pozadí proložením změřených dat polynomiální křivkou. Následně byla vybrána a oříznuta oblast vibračně-rotačního pásu CO. Od oblastí, které obsahovaly i čáru odpovídající adsorbovanému oxidu uhelnatému, bylo odečteno pouze spektrum plynné složky. Výsledkem této procedury je čára odpovídající povrchovému stavu, viz obrázek 4.23. Tvar spektrální čáry se v průběhu ohřevu vzorku neměnil, a tak jako míra adsorbce oxidu uhelnatého byla chápána pouze její intenzita, nikoliv integrál plochy jí určené.

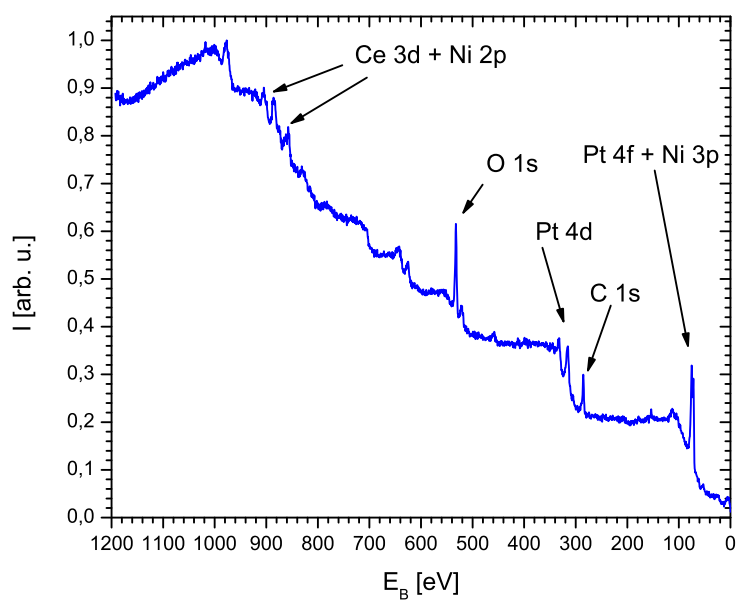
Pro každý vzorek byla tedy při daných teplotách změřena infračervená spektra a byla určena míra adsorpce oxidu uhelnatého na povrchu. V grafu na obrázku 4.24 jsou uvedeny závislosti relativní absorpce R infračerveného záření (poměr intenzity čáry ku nejvyšší intenzitě této čáry změřené pro daný vzorek) oxidem uhelnatým adsorbovaným na vzorku v celém měřeném teplotním intervalu. V legendě jsou také uvedeny tlaky plynu (čistý CO nebo směs 1 % CO v He), při kterých měření probíhalo. Na první pohled je možné si povšimnout naprosto odlišného průběhu pro vzorky 0 a 4 oproti vzorkům 1–3.



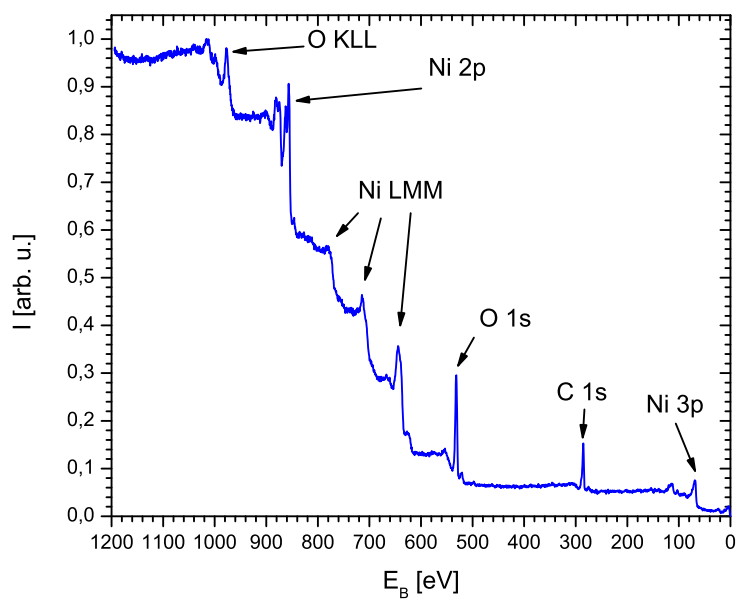
Obrázek 4.24: Relativní absorpce infračerveného záření o energii 2058 cm^{-1} vzorky 0–4 v závislosti na teplotě

Jiná byla i míra absorpce záření pro jednotlivé vzorky. Zatímco u vzorku 0 a 1 byla zaznamenána absorpce infračerveného záření v řádu jednotek procent, u vzorků 2 a 3 byla mnohonásobně vyšší (58 % a 35 %). Vzorek 0 nebyl, jak je uvedeno v kapitole 4.2, zkoumán metodou XPS při ohřevu jako ostatní vzorky (došlo ke kontaminaci vzorku sírou). Z velmi podobných parametrů magnetronového naprašování pro vzorky 0 a 1 a XPS spekter získaných po přípravě, lze předpokládat jistou podobnost v zastoupení jednotlivých stavů platiny a ceru těchto vzorků i za rostoucí teploty. Z XPS měření vzorku 1 vyšlo najevo, že při vyšších teplotách dochází k redukcí Pt – ve spektrech měřených pro teploty od 130 °C výše byl zaznamenán výrazný růst zastoupení stavu Pt⁰ zejména na úkor stavu Pt²⁺. Zvýšená adsorpce oxidu uhelnatého při vyšších teplotách by mohla být podmíněna právě vyšším zastoupením stavu Pt⁰. Tato skutečnost by napovídala snažší adsorpci oxidu uhelnatého na kovové platině oproti iontové. V ostatních případech ale zřejmě vstoupil do experimentu neznámý činitel, který výsledky znehodnotil. Infračervená absorpční spektra získaná pro vzorek 4, který byl připraven magnetronovým naprašováním pouze oxidu ceričitého, vykazují nulovou adsorpci infračerveného záření na sledované hodnotě vlnočtu odpovídající povrchově vázanému oxidu uhelnatému. Na čistém oxidu ceru tedy k adsorpci oxidu uhelnatého nedochází.

Jak se ukázalo po kontrole vzorků 0–3 metodou XPS po provedeném měření adsorpce CO, neznámým činitelem byl nikl, jehož charakteristické píky se objevily ve spektrech XPS (spektrum pro vzorek 0 je na obrázku 4.25 a spektrum pro vzorky 1–3 na obrázku 4.26). Malé množství niklu lze pozorovat i ve spektru vzorku 0, zde ale nedošlo k vymizení píků platiny. Naopak u vzorků 1–3 byly vzorky kontaminovány natolik, že ve spektrech nejsou vůbec pozorovány charakteristické píky ceru ani platiny.



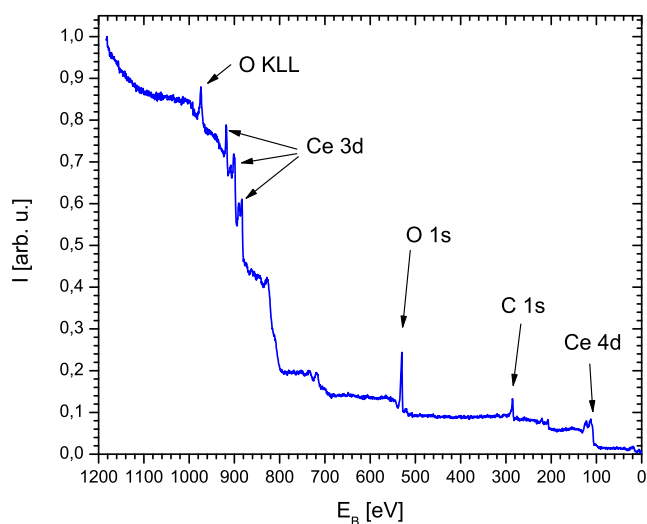
Obrázek 4.25: XPS spektrum vzorku 0 po měření adsorpce CO v aparatuře infračervené spektroskopie



Obrázek 4.26: XPS spektrum vzorků 1–3 po měření adsorpce CO v aparatuře infračervené spektroskopie

Vysvětlení pozorované kontaminace je poměrně přímočaré – oxid uhelnatý se slučuje s niklem a tvoří karbonyly niklu. Nikl bývá součástí nerezové oceli, a protože některé součásti rozvodu plynů u aparatury IRAS jsou z tohoto materiálu, došlo k zanesení karbonylů do aparatury. Po změření vzorku 0 byl navíc vyměněn jeden ventil a plynová lahev (čistý CO byl vyměněn za směs 1 % CO v He). Oba nové prvky pravděpodobně obsahují komponenty z nerezové oceli (složení se nepodařilo dohledat), což mělo za následek kontaminaci vzorků 1–3 ve větší míře.

Možností, jak této kontaminaci zabránit, je předřadit těsně před vstup plynu do aparatury vymrazovací stupeň, ve kterém by došlo ke kondenzaci karbonylů niklu (teplota kondenzace je přibližně 42 °C, teplota tuhnutí -17 °C). V době měření nebyl k dispozici plnohodnotný vymrazovací stupeň, byla tedy použita termoska naplněná tekutým dusíkem, do které byla ponořena část přívodu plynu do aparatury. Kýženého výsledku ovšem nebylo dosaženo, docházelo dále ke kontaminaci (jiných) vzorků. Až u vzorku 4 byla použita kombinace termosky s tekutým dusíkem a původní plynové lahve. Na obrázku 4.27 je zaznamenáno XPS spektrum tohoto vzorku po měření adsorpce CO. Je z něj zřejmé, že k měřitelné kontaminaci niklem již nedošlo, nebyly zaznamenány žádné jeho charakteristické píky.



Obrázek 4.27: XPS spektrum vzorku 4 po měření adsorpce CO v aparatuře infračervené spektroskopie

Závěr

V této diplomové práci byla prezentována příprava tenkých vrstev platiny a oxidu ceru připravených magnetronovým naprašováním a výsledky studia těchto vrstev metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie v rozsahu teplot od pokojové do 250 °C a pro dva polární úhly. Bylo ukázáno, že zastoupení iontových stavů platiny Pt^{2+} a Pt^{4+} je odvislé od množství platiny v tenké vrstvě – čím méně platiny je přítomno ve vrstvě, tím méně je zastoupen stav Pt^0 a zvyšuje se zastoupení iontových stavů. Současně s tím se mírně snižuje zastoupení stavu Ce^{4+} oproti Ce^{3+} . Ve všech vzorcích byl v největší míře zastoupen stav Pt^{2+} . Při ohřevu vrstev docházelo k redukci jak platiny, tak ceru. Ukázalo se, že čím větší množství platiny je ve vrstvě přítomno, tím větší je redukce ceru. K redukci platiny začalo u všech vzorků ve větší míře docházet při teplotě přibližně $t = 130$ °C.

Dále bylo provedeno studium adsorpce oxidu uhelnatého na těchto vrstvách v závislosti na teplotě (opět v intervalu od pokojové teploty do 250 °C) metodou infračervené absorpční spektroskopie. Ukázalo se, že aparatura této metody v současné době není pro měření s oxidem uhelnatým vhodně uzpůsobena. Během měření totiž došlo ke kontaminaci všech vzorků niklem, jenž pochází z nerezových součástí plynové lahve a vedení plynu. Tři vzorky vrstev obsahující platinu byly kontaminovány do takové míry, že následné měření na XPS vůbec neprokázalo přítomnost Pt a CeO_2 ve vzorcích. Jeden vzorek byl kontaminován částečně a měření IR naznačují, že CO se na povrch vzorku adsorbuje i přes rostoucí teplotu tím více, čím více je zastoupen stav Pt^0 .

Do budoucna je v první řadě nezbytné vyřešit problém kontaminace vzorků niklem při použití plynové lahve se směsí CO+He. Je třeba buď nahradit všechny součásti vedení plynu a aparatury, které jsou tvořeny nerezovou ocelí, součástmi z jiných materiálů, anebo najít způsob, jak zabránit vstupu kontaminátů do prostoru vzorku (řešením by mohlo být zařazení plnohodnotného vymrazovacího stupně). Dalšími kroky je provedení výzkumu adsorpce oxidu uhelnatého na tenkých vrstvách Pt+ CeO_2 nejen v atmosféře tvořené pouze jím, ale i ve směsi s vodíkem.

Seznam použité literatury

- [1] GOLDEMBERG, J. The promise of clean energy. *Energy Policy*. 2006, roč. 34, č. 15, s. 2185–2190.
- [2] *World Energy Outlook 2009*. 2009 ed. Paris: IEA, International Energy Agency, 2009.
- [3] U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *International Energy Outlook 2011* [online]. 2011 [cit. 2012–02–20]. Dostupné z: [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf)
- [4] SHAFIEE S. a E. TOPAL. When will fossil fuel reserves be diminished?. *Energy Policy*. 2009, roč. 37, č.1, s. 181–189.
- [5] VAN LAER, R. Peak Uncertainty, When Will We Run Out Of Fossil Fuels?. In: *Science 2.0* [online]. 26. 8. 2010 [cit. 2012–02–20]. Dostupné z: http://www.science20.com/absentminded_professor/peak_uncertainty_when_will_we_run_out_fossil_fuels-70294
- [6] BAYKARA, S. Hydrogen as fuel: a critical technology?. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, roč. 30, č. 5, s. 545–553.
- [7] PETTERSSON, L. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001, roč. 26, č. 3, s. 243–264.
- [8] SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*. 2002, roč. 77, 1–2, s. 17–49.
- [9] *Honda FCX Clarity Overview* [online]. 2012 [cit. 2012–02–20]. Dostupné z: <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>
- [10] *HyFLEET:CUTE* [online]. 2006 [cit. 2012–02–20]. Dostupné z: <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com>

- [11] World's Largest "Fuel Cell Power Plant" in Hwasung City. In: *FuelCellsWorks* [online]. 2011 [cit. 2012-02-20]. Dostupné z:
<http://fuelcellsworks.com/news/2011/04/11/world%E2%80%99s-largest-%E2%80%9Cfuel-cell-power-plant%E2%80%9D-in-hwasung-city/>
- [12] MATOLÍN, V., M. CABALA et al. Pt and Sn Doped Sputtered CeO₂ Electrodes for Fuel Cell Applications. *Fuel Cells*. 2010, č. 1, s. 139–144.
- [13] MATOLÍN, V., I. MATOLÍNOVÁ et al. Platinum – Doped CeO₂ Thin Film Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering. *Langmuir*. 2010, roč. 26, č. 15, s. 12824–12831.
- [14] FIALA, R., I. KHALAKHAN et al. Pt – CeO₂ Coating of Carbon Nanotubes Grown on Anode Gas Diffusion Layer of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011, roč. 11, č. 6, s. 5062–5067.
- [15] FIALA, R. *Studium nových anodových materiálů pro metanolové polymerní palivové články*. Praha, 2010. Diplomová práce. Univerzita Karlova. Matematicko-fyzikální fakulta.
- [16] HOMOLA, P. *Nové materiály pro palivové mikročlánky*. Praha, 2010. Baka-lářská práce. Univerzita Karlova. Matematicko-fyzikální fakulta.
- [17] MEKHILEF, S., R. SAIDUR a A. SAFARI. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, roč. 16, č. 1, s. 981–989.
- [18] NEERGAT, M. a A. K. SHUKLA. A high-performance phosphoric acid fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2001, roč. 102, 1–2, s. 317–321.
- [19] KIM, K. T., J. T. HWANG et al. Surface and Catalytic Properties of Iron-Platinum/Carbon Electrocatalysts for Cathodic Oxygen Reduction in PA-FC. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993, roč. 140, č. 1, s. 31–36.
- [20] FULLER, T. F., F. J. LUCZAK a D. J. WHEELER. Electrocatalyst Utili-zation in Phosphoric Acid Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995, roč. 142, č. 6, s. 1752–1757.

- [21] PAFC DEMONSTRATION. U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS. *ERDC-CERL Fuel Cell* [online]. [cit. 2012-02-20].
Dostupné z: <http://dodfuelcell.cecer.army.mil/pafc/index.php>
- [22] BIDAULT, F., D. J. L. BRETT et al. An improved cathode for alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, roč. 35, č. 4, s. 1783–1788.
- [23] BIDAULT, F. a A. KUCERNAK. Cathode development for alkaline fuel cells based on a porous silver membrane. *Journal of Power Sources*. 2011, roč. 196, č. 11, s. 4950–4956.
- [24] Alkali Fuel Cells. SMITHSONIAN INSTITUT. *Fuel Cells: Colecting History on the World Wide Web* [online]. 2011 [cit. 2012-02-20]. Dostupné z: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/alk/alkmain.htm>
- [25] DICKS, A. L. Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2004, roč. 8, č. 5, s. 379–383.
- [26] Sušiče Nafion. *Chromservis* [online]. [cit. 2012-02-22]. Dostupné z: <http://chromservis.cz/item/nafion-dryers?lang=CZ>
- [27] VISHNYAKOV, V. M. Proton exchange membrane fuel cells. *Vacuum*. 2006, roč. 80, č. 10, s. 1053–1065.
- [28] PEIGHAMBARDOUST, S.J., S. ROWSHANZAMIR a M. AMJADI. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, roč. 35, č. 17, s. 9349–9384.
- [29] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. 2003, roč. 51, č. 19, s. 5981–6000.
- [30] MEHTA, V. a J. S. COOPER. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*. 2003, roč. 114, č. 1, s. 32–53.
- [31] PARK, S. a B. N. POPOV. Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance. *Fuel*. 2011, roč. 90, č. 1, s. 436–440.

- [32] CINDRELLA, L., A.M. KANNAN et al. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – A review. *Journal of Power Sources*. 2009, roč. 194, č. 1, s. 146–160.
- [33] PARK, S., J.-W. LEE a B. N. POPOV. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, roč. 30, č. 1, s. 1–16.
- [34] SIGMUND, P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1987, roč. 27, č. 1, s. 1–20.
- [35] SMENTKOWSKI, V. S. Trends in sputtering. *Progress in Surface Science*. 2000, roč. 64, 1–2, s. 1–58.
- [36] Electron Mean Free Paths. *GlobalSino* [online]. 2011-10-15 [cit. 2012–03–15]. Dostupné z: <http://www.globalsino.com/micro/TEM/TEM9923.html>
- [37] SETTLE, F. A. a C. – P. SHERMAN HSU. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 1997, 247–283.
- [38] SEROV, A. a Ch. KWAK. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, roč. 90, 3–4, s. 313–320.
- [39] CHRISTIAN, J. B., S. P. E. SMITH et al. Tungsten based electrocatalyst for fuel cell applications. *Electrochemistry Communications*. 2007, roč. 9, č. 8, s. 2128–2132.
- [40] ZHAR, S. a M. NAGAI. Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2008, roč. 182, č. 1, s. 52–60.
- [41] SOMANI, S. P., P. R. SOMANI. Platinum and Ruthenium nanoparticles decorated multi walled carbon nanotubes as electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Diamond and Related Materials*. 2009, roč. 18, 2–3, s. 497–500.

- [42] SEO, A., J. LEE et al. Performance and stability of Pt – based ternary alloy catalysts for PEMFC. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 52, č. 4, s. 1603–1611.
- [43] OPUS. *Bruker Optics* [online]. 2012 [cit. 2012–04–09]. Dostupné z: <http://www.brukeroptics.com/opus.html>
- [44] MOULDER, J. F. a W. F. STICKLE et al. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, 1992.
- [45] KolXPD. *Kolibrik.net* [online]. [cit. 2012–03–26]. Dostupné z: <http://www.kolibrik.net/science/kolxpd/>
- [46] MATOLÍNOVÁ, I., R. FIALA et al. Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of metal-oxide thin film catalysts: Pt – CeO₂ coated CNTs. *Applied Surface Science*. 2012, č. 258, s. 20–25.
- [47] MATOLÍN, V., M. CABALA et al. A resonant photoelectron spectroscopy study of Sn(O_x) doped CeO₂ catalysts. *Surface and Interface Analysis*. 2008, č. 40, s. 225–230.
- [48] SKÁLA, T., F. ŠUTARA et al. Cerium oxide stoichiometry alteration via Sn deposition: Influence of temperature. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2009, č. 169, s. 20–25.