

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Lukáš Supik

**Příprava a charakterizace bimetalických katalyzátorů na
bázi platiny pro palivové články**

Katedra fyziky povrchů v plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2019

Rád bych poděkoval všem, kdo mi pomáhali při vypracování této práce a studiu obecné fyziky. Děkuji svým rodičům, kteří mě plně podporovali po celou dobu mého studia a stáli při mně v době úspěchů i neúspěchů. Dále děkuji všem svým spolužákům, kteří mi pomáhali při studiu a vytvářeli příjemné studijní prostředí. Díky patří také svým kamarádům, kteří mě podporovali a povzbuzovali v období zkoušek.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce Mgr. Ivanu Khalakhanovi, Ph.D. za velmi vstřícný přístup. Za veškeré rady při experimentální práci a cenné připomínky při psaní bakalářské práce. Dále děkuji pracovníkům katedry fyziky povrchů a ionizovaných prostředí za pomoc s provedením experimentů. Nakonec děkuji všem svým učitelům, kteří mi pomohli získat potřebné znalosti a schopnosti.

Tuto práci bych chtěl věnovat své učitelce matematiky a fyziky z gymnázia v Třinci Mgr. Miroslavě Babilonové, která mi po čtyři roky předávala své nadšení z fyziky a byla pro mě osobou, na kterou jsem se mohl vždy spolehnout ať už v rovině studijní a nebo rovině osobní.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne

Název práce

Příprava a charakterizace bimetalických katalyzátorů na bázi platiny pro palivové články

Autor

Lukáš Supík

Katedra

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce

Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Abstrakt

Hlavním zdrojem energie ve světě představují neobnovitelné zdroje. Jejich zásoby se odhadují na několik desítek let a je nezbytné je nahradit alternativními zdroji. Palivové články patří mezi nejslibnější alternativní zdroje čisté energie, protože se v nich přeměňuje chemická energie vodíku na elektrickou energii a produktem je čistá voda. Palivových článků existuje celá řada a významné místo mezi nimi zauímají články s polymerní membránou, jelikož jsou vhodné pro mobilní aplikace.

Jedním z hlavních problémů palivových článků je však jejich cena. Chemickou reakci v palivovém článku umožňuje platinový katalyzátor a nezbytnost použití platiny zvyšuje jeho cenu. Zatím jednou z nejlepších strategií překonání tohoto omezení je dopování platiny jinými kovy. Bimetalické slitiny platiny zvětšují aktivitu a současně snižují cenu katalyzátoru.

Tato práce se zabývá zkoumáním katalyzátoru pro palivový článek vyrobeného ze slitiny platiny a niklu. Katalyzátor se připravil metodou magnetronového naprašování a poté byly měřeny jeho další vlastnosti v závislosti na množství platiny a niklu. Cílem práce je sledovat souvislosti mezi složením a aktivitou bimetalických vrstev.

Klíčová slova

Palivový článek s polymerní membránou – PEMFC, bimetalický katalyzátor na bázi platiny a niklu, aktivita a specifická aktivita palivového článku

Title

Preparation and characterization of platinum-based bimetallic catalysts for fuel cells

Author

Lukáš Supík

Department

Department of Surface and Plasma Science

Supervisor

Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Abstract

The main sources of energy in the world are unrenewable sources. However, its reserves should last for next few tens of years and it is necessary to substitute them with alternative sources. Fuel cells are one of the most promising alternative sources of clean energy because they convert the chemical energy of hydrogen into electrical energy with the only byproduct pure water. There exist a wide range of fuel cells and the most important type is the fuel cell with a polymer membrane because it is suitable for mobile applications.

One of the main problems of fuel cells is their price. Platinum catalyst enables chemical reactions and the necessity of platinum rises its price. Nowadays, the most promising strategy for overcoming this obstacle is doping platinum with other metals. Bimetallic platinum alloys increase the catalyst's activity and simultaneously decrease its price.

This thesis is focused on investigation of catalyst for fuel cell made of platinum-nickel alloy. The catalyst was prepared by magnetron sputtering technique and then its other properties were measured with respect to the amount of platinum and nickel. The goal of this thesis is to study the link between chemical composition and activity of bimetallic layers.

Keywords

Proton-exchange membrane fuel cell – PEMFC, bimetallic catalyst based on platinum and nickel, activity and specific activity of a fuel cell

Obsah

Úvod	1
1. Teoretická část	2
1.1. Princip palivového článku	2
1.2. Vlastnosti katody	3
2. Experimentální metody	5
2.1. Magnetronové naprašování	5
2.2. Mikroskopie atomárních sil	7
2.3. Rastrovací elektronová mikroskopie	8
2.4. Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	11
2.5. Rentgenová difrakce a odrazivost	11
2.6. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	13
2.7. Měření aktivity palivového článku	14
3. Výsledky	18
3.1. Příprava vzorků	18
3.2. Mikroskopie atomárních sil	20
3.3. Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	22
3.4. Rentgenová difrakce a odrazivost	24
3.5. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	26
3.6. Elektronová mikroskopie	29
3.7. Aktivita katalyzátoru v palivovém článku	30
Závěr	33
Reference	34
Seznam použitých zkratk	38

Úvod

Rozvoj moderní civilizace úzce souvisí s využíváním energie. Efektivní způsob využívání energie je nutnou podmínkou pro růst lidské populace, hospodářský růst a rozvoj v nejrůznějších oblastech. V současné době je většina energie ve světě vyráběná z neobnovitelných zdrojů (1). Po určité době budou neobnovitelné zdroje vyčerpány a bude nutné nahradit je obnovitelnými. Odhadnout zásoby hlavních fosilních zdrojů jako je ropa, uhlí a zemní plyn je problematické. Například pro ropu se odhaduje, že její zásoby budou vyčerpány v následujících 30 až 70 letech (2).

Mezi současně využívané obnovitelné zdroje energie patří biomasa, etanol, vodní energie, větrná energie a sluneční energie (3). Výhodou obnovitelných zdrojů jsou také teoreticky nulové emise oxidu uhličitého. Každý z obnovitelných zdrojů má však svá omezení. V případě větrné a sluneční energie se jedná hlavně o časovou proměnlivost výkonu. Dodávaný výkon může v horizontu několika hodin či dní značně kolísat a výkonové výkyvy destabilizují celou distribuční síť energie. Využívání těchto zdrojů energie tak úzce souvisí s otázkou uchovávání energie.

Možností jak uchovávat energii je více a jednou z nich je i výroba vodíku a zpětné uvolnění jeho energie dle potřeby. Konkrétně v otázce uchovávání elektrické energie se nabízí elektrolytický rozklad vody na vodík a kyslík a následná přeměna vodíku na elektrickou energii v palivovém článku. Kromě řešení otázek v energetice nabízí vodík nahrazení ropy v automobilismu.

Cílem této práce je výzkum palivových článků s polymerní membránou a hledání možných zlepšení, která by umožnila jejich širší rozšíření v praxi. Hlavním problémem je cena palivových článků a také cena paliva. Cena vodíku souvisí s tím, že se nejedná o palivo, které by bylo možné těžít, ale je potřeba ho vyrábět. S ubývajícím množstvím fosilních paliv však jejich cena poroste a jednoho dne bude vodík jako palivo výhodnější. Výraznou část ceny palivového článku tvoří platina používaná jako katalyzátor. Její nahrazení se zatím nepodařilo a v případě rozšíření vodíkových technologií a vzrůstu poptávky by její cena nadále rostla. Současný výzkum se proto soustředí na úsporu platiny a výrobu katalyzátorů, které by byly efektivní a stabilní i s malým obsahem platiny.

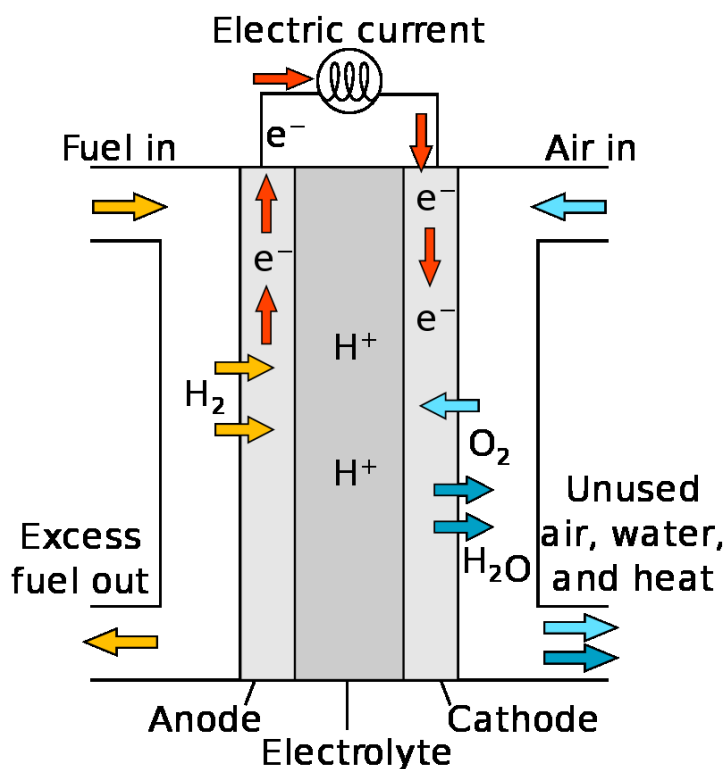
1. Teoretická část

1.1. Princip palivového článku

Palivový článek je zařízení, které přeměňuje chemickou energii přímo na elektrickou. Konkrétně v případě vodíkového palivového článku dochází ke slučování vodíku a kyslíku za vzniku vody se současným uvolněním elektrické energie.



Palivový článek s polymerní membránou neboli PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) se skládá z anody a katody, které jsou rozdělené polymerní membránou, jak ukazuje obrázek 1.1.

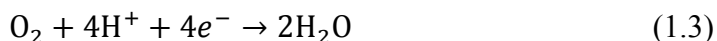


Obrázek 1.1. Princip funkce palivového článku. Převzato z (4).

Plynný vodík je přiváděn k anodě, kde probíhá jeho oxidace. Vodík odevzdá své elektrony a ve formě H^+ iontu vstupuje do elektrolytu (5). Roli elektrolytu hraje polymerní membrána, která je dobře vodivá pro protony a nevede elektrony.



Odevzdané elektrony tečou z anody ke katodě přes vnější obvod, kde konají elektrickou práci. Na katodě probíhá redukce kyslíku neboli ORR (oxygen reduction reaction), který se slučuje s vodíkovými kationty prošlými membránou a elektrony prošlými vnějším obvodem (5).

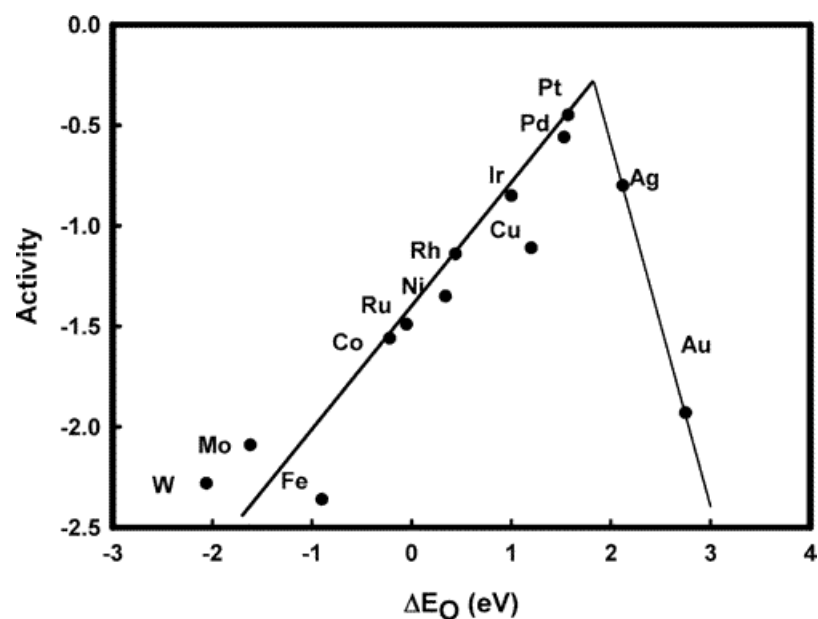


Obě elektrody jsou tvořeny uhlíkovou mikroporézní vrstvou GDL (Gas Diffusion Layer), která umožňuje difuzi plynů. Na povrchu GDL jsou nanесeny uhlíkové nanočástice pro zvětšení jeho povrchu. Tato uhlíková vrstva je pokrytá katalyzátorem. Celá struktura zajišťuje jak elektronovou vodivost, tak volný pohyb molekul v okolí katalyzátoru. Elektrody s membránou jsou sevřeny mezi deskami, které zajišťují přívod plynů, odvedení proudu a mechanickou stabilitu článku.

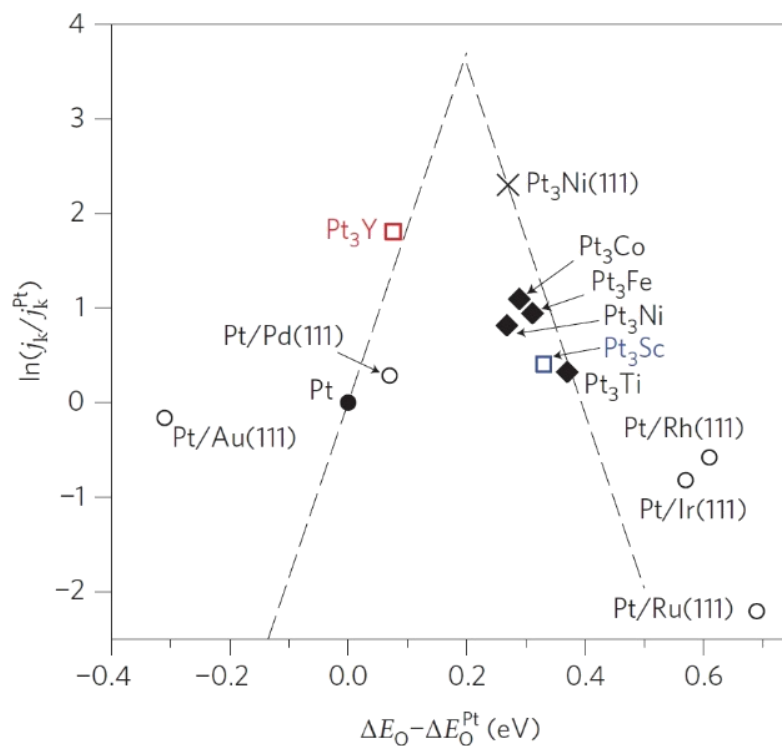
1.2. Vlastnosti katody

Katoda se ukazuje být klíčovou částí palivového článku, protože její prostředí je oproti anodě více chemicky agresivní a 4-elektronová redoxní reakce kyslíku (rovnice 1.3) je pomalá. V praktických aplikacích je proto nutné na katodu použít více katalyzátoru, a proto úspora platiny na katodě znamená hlavní úsporu platiny v celém palivovém článku. Z teoretických prací vyplývá, že platina má ze všech prvků nejlepší vlastnosti pro redoxní reakci kyslíku jak ukazuje obrázek 1.2. Z obrázku 1.3 je zřejmé, že slitiny platiny s jinými kovy mohou mít podobné nebo i lepší chemické vlastnosti.

Při použití katalyzátoru ze slitiny platiny a přechodných kovů dochází ke dvěma efektům vedoucím k celkové úspoře platiny. Použití levnějšího kovu způsobí, že v určitém objemu katalyzátoru je menší hmotnost platiny oproti katalyzátoru z čisté platiny. Přítomnost jiného kovu dále ovlivňuje elektronovou strukturu katalyzátoru tak, že snižuje vazební energie adsorbovaných molekul, a proto zvětšuje elektrokatalytickou aktivitu vůči ORR (6) (7).



Obrázek 1.2. Závislost aktivity katalyzátoru na energii vazby s kyslíkem pro různé prvky. Převzato z (5).



Obrázek 1.3. Závislost aktivity katalyzátoru na energii vazby s kyslíkem pro slitiny platiny. Převzato z (6).

2. Experimentální metody

Metodou magnetronového naprašování byly připraveny vrstvy katalyzátoru o tloušťce 10 nm. V této práci byly zkoumány katalyzátory tvořené slitinou platiny a niklu o různých koncentracích jednotlivých složek. Chemické složení bylo měřeno metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Morfologie povrchu byla zkoumána mikroskopem atomových sil a elektronovým mikroskopem. Pomocí rentgenové difrakce byla zkoumána zejména krystalická struktura katalyzátoru. Metodou fotoelektronové spektroskopie byly zkoumány chemické stavy atomů na povrchu slitin Pt_xNi_{1-x} . Nakonec byl katalyzátor vložen do palivového článku, kde se měřily jeho katalytické vlastnosti, maximální hustota výkonu a specifický výkon.

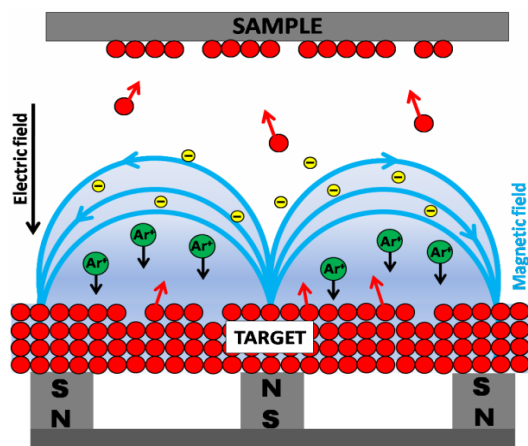
2.1. Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je rozšířená metoda pro přípravu tenkých vrstev. V aparatuře s nízkým tlakem vhodného plynu jsou umístěny dvě elektrody a po přivedení napětí k elektrodám se zapaluje výboj. V této práci bylo použito stejnosměrné napětí a je možné rozlišovat kladnou anodu a zápornou katodu. Na elektrodách jsou kovové terče, ze kterých se odprašuje materiál. Pod terči se nahází magnety, které stabilizují elektrický výboj. Naproti katodě je vzorek, na který se naprašuje tenká vrstva. Princip magnetronového naprašování je na obrázku 2.1.

Výboj iniciují elektrony, které se uvolní z katody nebo jejího okolí. Elektrickým polem jsou urychlovány směrem k anodě. V blízkosti anody na elektrony začínou působit magnety a vlivem Lorentzovy síly se elektrony pohybují po zakřivených drahách. Při pohybu po delší dráze roste pravděpodobnost, že elektron narazí do atomu plynu a ionizuje jej. Přítomnost magnetického pole umožňuje snížit napětí mezi katodou a anodou nebo tlak plynu v komoře. Ionizovaný atom se pohybuje směrem ke katodě a díky své hmotnosti není ovlivňován magnetickým polem tak jako elektrony. Po dopadu na katodu vyrazí atomy z jejího povrchu. Pokud jsou vyražené atomy elektricky neutrální, tak letí prakticky volně na substrát, kde se vytváří tenká vrstva.

Při výrobě slitiny dvou prvků se postupuje tak, že se použijí dva magnetrony, které praší současně. Jejich fotografie je na obrázku 2.2. Rychlost naprašování je

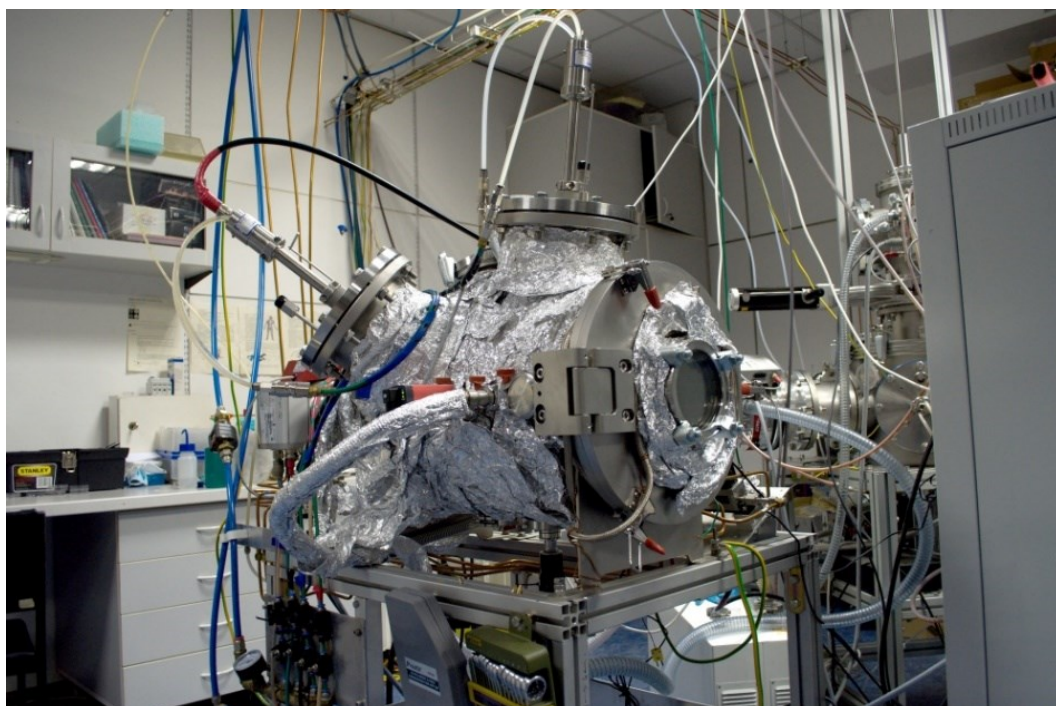
úměrná dodanému elektrickému výkonu. Nastavení výkonů umožňuje kontrolovat rychlost růstu vrstvy a také koncentrace platiny a niklu. Délka naprašování určuje tloušťku vrstvy. Na obrázku 2.3 je fotografie celé aparatury pro naprašování.



Obrázek 2.1. Schématické znázornění magnetronového naprašování.
Převzato z (8).



Obrázek 2.2.
Fotografie použitých magnetronů.

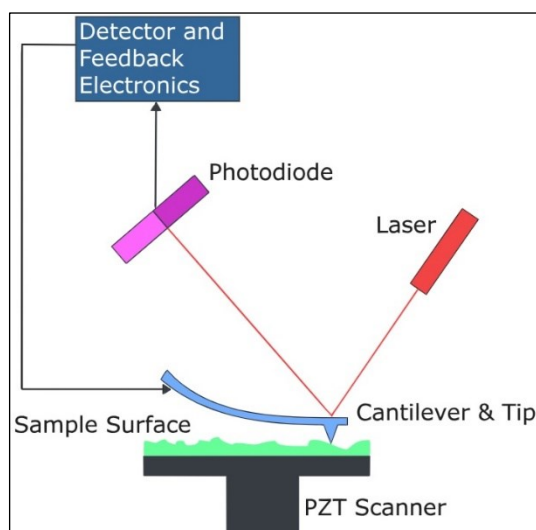


Obrázek 2.3. Fotografie aparatury použité k naprašování.

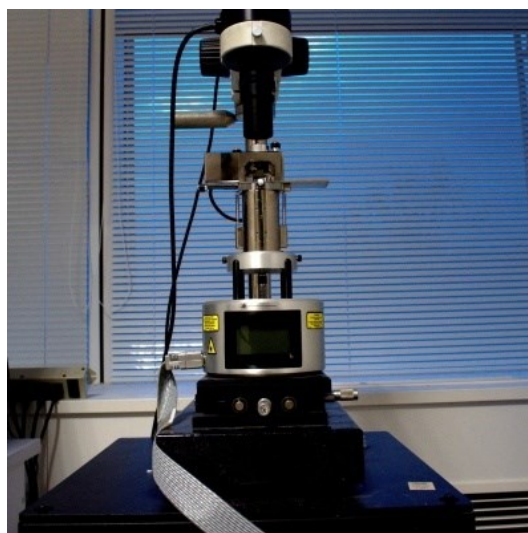
2.2. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil, zkráceně AFM (atomic force microscopy) je metoda pro zobrazování povrchu. Ostrý hrot se pohybuje těsně nad vzorkem tak, že na něj působí silově atomy vzorku. Toto působení je zaznamenáváno a poté zpracováno do výsledného obrazu povrchu vzorku.

Mikroskopie atomárních sil umožňuje zjistit různé vlastnosti povrchu vzorku. Základní a v této práci použitá technika slouží k určení výškového profilu vzorku. Dále existuje několik způsobů jak určovat tvar povrchu a pro názornost bude vysvětlen princip, kterým byly měřeny vzorky v této práci. Ostrý hrot kmitá v dostatečné vzdálenosti od vzorku s vlastní frekvencí. Poté se hrot přibližuje ke vzorku, dokud na sebe začnou vzájemně silově působit, což se projeví zmenšením amplitudy kmitání. Poloha vzorku je kontrolována tak, aby tato amplituda byla konstantní. Poté se hrot začíná pohybovat nad vzorkem a zpětnovazební smyčka zajišťuje, že se hrot pohybuje prakticky pořád ve stejné výšce nad povrchem vzorku. Poloha hrotu je určována z odrazu laserového paprsku a odpovídá tvaru povrchu. Popsaný princip měření se označuje jako tapping mode. Schéma mikroskopu atomárních sil je na obrázku 2.4 a fotografie použitého přístroje MultiMode V (Veeco) je na obrázku 2.5 (9).



Obrázek 2.4. Schéma mikroskopu atomových sil. Převzato z (10).



Obrázek 2.5. Fotografie použitého mikroskopu atomárních sil.

V této práci byly použity silikonové hroty SCANASYST-AIR s nominálním poloměrem křivosti 2 nm. Obraz povrchu vzorku byl použit pro popis morfologie. Drsnost povrchu lze charakterizovat veličinou S_q (Root mean square deviation), která je definovaná jako

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} , \quad (2.1)$$

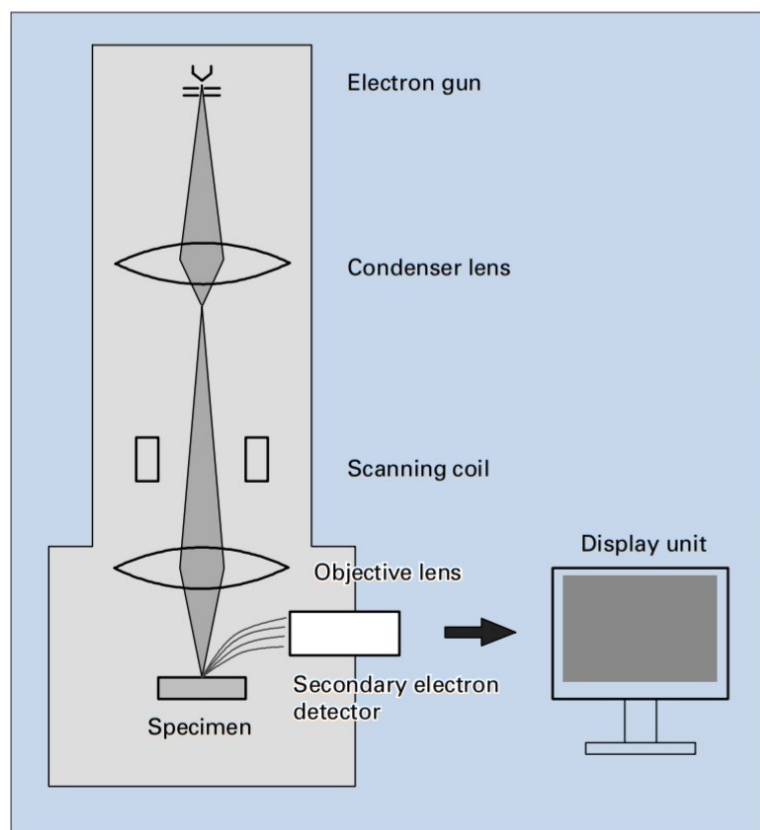
kde N je počet pixelů v obrázku, z_i je výška konkrétního pixelu a \bar{z} je průměrná výška všech pixelů (11).

Kromě vertikálního členění vzorku lze studovat i horizontální členění. Pro tyto účely se zavádí korelační délka ξ (correlation length) jejíž výpočet je složitější a lze jej najít například v (12). Korelační délka odpovídá velikosti zrn na povrchu vzorku, jak je lze vidět na snímcích. Obě veličiny byly určeny pomocí programu „Gwydion“ z AFM snímků.

2.3. Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací nebo též řádkovací elektronová mikroskopie je metoda sloužící k zobrazení povrchu vzorku. Zkratka označující tuto metodu je SEM (scanning electron microscopy). Úzký elektronový svazek rastrově snímá povrch vzorku. Dopadající elektrony interagují se vzorkem a vlastnosti interakce zkoumají různé detektory. Analýzou signálů detektorů je možné získat různé informace o vzorku včetně obrazu jeho povrchu.

Schéma elektronového mikroskopu je na obrázku 2.6. Elektrony vylétají z katody díky její vysoké teplotě nebo jsou emitovány vlivem silného pole. Emitované elektrony jsou urychleny urychlovacím napětím a dále prochází kondenzorem, vychylovacími cívkami a objektivem. Kondenzor obsahuje spojnou čočku a clonu, díky čemu lze upravovat průměr elektronového svazku. Vychylovací cívky zajišťují rastrování povrchu vzorku. Objektiv zaostřuje elektronový svazek na povrch vzorku (13).



Obrázek 2.6. Schéma elektronového mikroskopu. Převzato z (13).

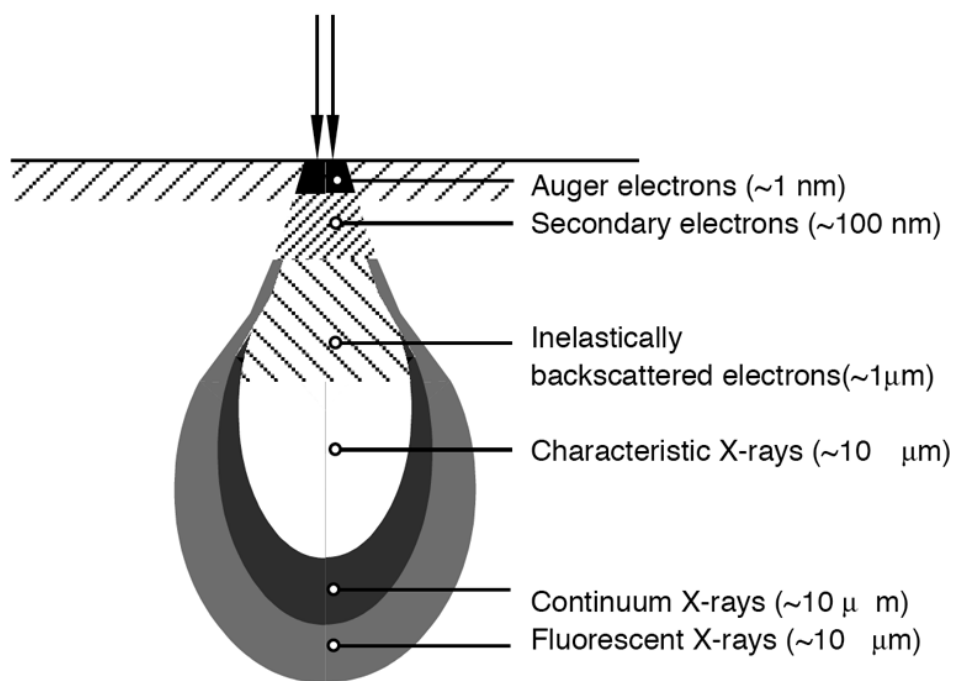
Po vstupu elektronu do látky elektron interaguje s dalšími elektrony látky a jádry atomů. Výsledkem je chaotický pohyb elektronu v látce. Při interakci elektronu s elektrony dochází k nepružnému rozptylu, dopadající elektron předává část své energie elektronu látky a dochází k jeho excitaci nebo uvolnění. Volné elektrony mohou mít různě velkou kinetickou energii a jejich velká část má energii řádově stovek elektronvoltů. Tyto elektrony se nazývají sekundární.

Interakce dopadajícího elektronu s jádrem je buďto pružná a vede ke zpětnému odrazu elektronů nebo je doprovázena emisí rentgenového záření. Tvorba rentgenového záření bude podrobněji popsána v části o energiově disperzní rentgenové spektroskopii (13).

Obrázek 2.7 schematicky znázorňuje oblasti, ze kterých lze detekovat různé produkty interakce elektronu a látky (14).

Zobrazení povrchu probíhá analýzou sekundárních elektronů. Poblíž vzorku se nachází detektor, který přitahuje sekundární elektrony vylétávající ze vzorku a zaznamenává jejich počet. Signál na detektoru souvisí se sklonem skenované plochy

a také s tvarem okolí. Analýzou signálu sekundárních elektronů lze vytvořit obraz skenované oblasti. Pro měření byl použit mikroskop „TESCAN-MIRA 3“ s energií 30 keV, který je na obrázku 2.8.



Obrázek 2.7. Znázornění oblastí, ve kterých lze detekovat různé interakce dopadajících elektronů s látkou. Převzato z (14).



Obrázek 2.8. Fotografie použitého elektronového mikroskopu. Šipka označuje detektor rentgenového záření použitý pro energiově disperzní rentgenovou analýzu.

2.4. Energiově disperzní rentgenová spektroskopie

Energiově disperzní rentgenová spektroskopie, zkráceně EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) je analytická metoda používaná k analýze rentgenového signálu ze vzorku v elektronovém mikroskopu. Při interakci elektronů s látkou dochází ke vzniku rentgenového záření. Rentgenové záření dokáže v látce urazit několik mikrometrů a v podstatě lze detekovat záření z celé kapkovité oblasti interakce, jak naznačuje obrázek 2.7. Rentgenové spektrum má spojitou a diskrétní část. Diskrétní část spektra vzniká, když dopadající elektron vyrazí elektron látky. Na volné místo přeskochí jiný elektron z vyšší energetické hladiny za současného vyzáření fotonu. Energie fotonů z těchto přeskoků je charakteristická pro každý atom a umožňuje určení chemického složení látky.

Spojitá část rentgenového záření vzniká interakcí elektronů s jádry látky. Jádro působí na letící elektron elektrickou silou, který se proto pohybuje zrychleně. Z klasické elektrodynamiky je známo, že zrychlující náboj vyzařuje elektromagnetické vlnění. Elektron takto ztrácí energii, zpomaluje a záření se označuje jako brzdné. Energie brzdného záření je vždy menší než kinetická energie elektronů (15).

2.5. Rentgenová difrakce a odrazivost

Rentgenová difrakce, zkráceně XRD (X-ray diffraction) umožňuje zkoumání krystalické struktury látek. Na zkoumaný vzorek dopadá monochromatické rentgenové záření, které se rozptyluje na elektricky nabitých rozptylových centrech látky (primárně tedy na elektronovém obalu atomů). Záření rozptýlené na různých atomech spolu interferuje a vzniká difrakční obraz. Difrakční obraz je obrazem krystalové struktury (reálný prostor) v tzv. recipročním prostoru.

Při zkoumání tenké vrstvy katalyzátoru byl vzorek ozařován monochromatickým rentgenovým zářením pod malým úhlem dopadu, který se během měření nemění. Pomocí vhodně zvoleného úhlu dopadu primárního záření lze nastavit hloubku pronikání rentgenového záření do zkoumaného vzorku. Úhel odklonu od původního směru záření se značí 2θ (difrakční úhel). Výsledkem měření je závislost intenzity $\phi(2\theta)$ rozptýleného záření na difrakčním úhlu. Intenzita záření difraktovaného

polykrystalickým vzorkem má několik maxim. Každé difrakční maximum (označují se jako difrakční píky) odpovídá difrakci (konstruktivní interferenci) na jednom typu mřížových rovin (hkl), kde hkl jsou Millerovy indexy dané osnovy rovin. Braggova rovnice udává vztah mezi difrakčním úhlem interferenčního maxima a mezivinnou vzdáleností rovin hkl v krystalu

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} , \quad (2.2)$$

kde d_{hkl} je mezivinná vzdálenost rovin hkl , θ_{hkl} je Braggův úhel (polovina difrakčního úhlu) odpovídající konstruktivní interferenci a λ je vlnová délka použitého rentgenového záření (16). Ze změřeného difrakčního záznamu polykrystalického vzorku lze určit fázové složení studovaného materiálu a spočítat mřížové parametry všech přítomných fází. Měřený difrakční záznam dále obsahuje informace o velikosti koherentně difraktujících oblastí – velikosti krystalitů, preferenční orientaci krystalitů – textuře, velikostech a typech zbytkových napětí, typech a frekvencích defektů krystalové mříže od všech fází přítomných ve studovaném vzorku (16).

Při měření reflektivity XRR (X-ray reflectivity) dopadá rentgenové záření na vzorek pod úhlem θ a detekuje se záření odražené také pod úhlem θ . Měření tedy splňuje podmínky zákona odrazu a množství odraženého záření předpovídají Fresnellovy vztahy. Fresnellovy vztahy popisují odraz záření na rovinném rozhraní. Z měření reflektivity rentgenového záření lze určit tloušťku, drsnost a elektronovou hustotu zkoumané tenké vrstvy (17).

Měření rentgenové difrakce a rentgenové reflektivity byla provedena na difraktometru Rigaku SmartLab. Zdroj rentgenového záření byla 9 kW rotační anoda (vlnová délka Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm). Přístroj byl dále vybaven parabolickým multivrstevným zrcadlem v primárním svazku, sérií axiální divergenci eliminujících Sollerových štěrbin s akceptancí 5° v primárním i difraktovaném svazku a hybridním (tzv. single photon counting) HighPix-3000 2D detektorem.

2.6. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) slouží k měření chemických vlastností povrchu vzorku. Informační hloubka této metody je asi 5 nm a kromě chemického složení umožňuje určovat i chemické vazby mezi atomy (18).

Zkoumaný vzorek je ozařován rentgenovým zářením a zkoumány jsou efekty fotoelektrického jevu. Dopadající foton předá svou energii elektronu v látce. Pokud je dodaná energie dostatečná, tak elektron může vzorek opustit. Elektrony, které cestou k povrchu neztratí svou energii, nesou charakteristickou informaci.

Kinetická energie vylétajících elektronů E_k , která je měřena v detektoru, umožňuje určit vazebnou energii E_v elektronu v látce z jednoduché rovnice

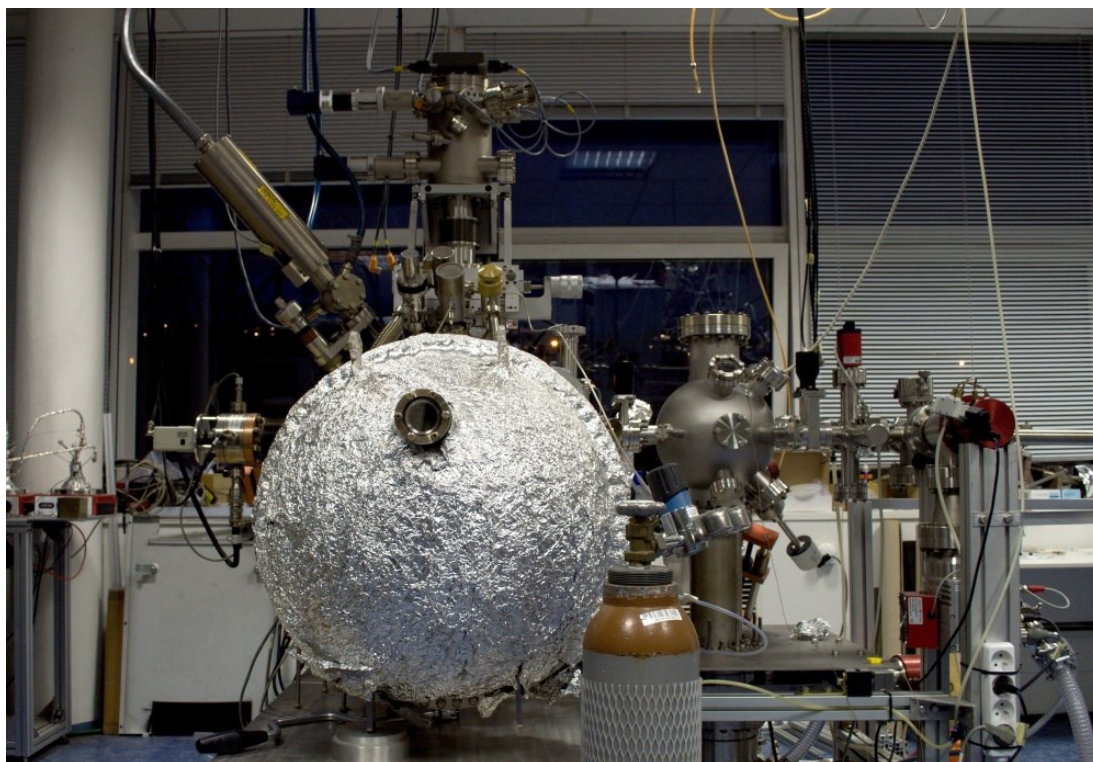
$$E_v = E_0 - E_k, \quad (2.3)$$

kde E_0 je energie dopadajícího záření (18).

Výsledkem měření je četnost detekovaných elektronů v závislosti na jejich vazebné energii. Vazebná energie elektronů je charakteristická pro každý prvek a slouží k určení chemického složení vzorku. Kromě zastoupení jednotlivých prvků lze určit i jejich chemický stav. Za určitých předpokladů lze provádět i kvantitativní analýzu.

Analyzátor elektronů se skládá ze dvou vodivých polokoulí, na které je přivedeno různé napětí. Elektrické pole mezi sférami způsobuje, že pouze elektrony o určité energii můžou projít analyzátozem až do detektoru.

Fotografie použitého přístroje je na obrázku 2.9. Zařízení se skládá z hlavní komory pro ultra-vysoké vakuum (základní tlak $2 \cdot 10^{-8}$ Pa) vybavené analyzátozem Specs Phoibos 150 a dvojitým Mg/Al rentgenovým zdrojem. Pro měření byl použit hliníkový zdroj s energií záření 1486,6 eV.



Obrázek 2.9.

Fotografie aparatury pro měření rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

2.7. Měření aktivity palivového článku

Aktivitou palivového článku se rozumí jeho maximální výkon vztažený k vhodné veličině. Nejčastěji se uvádí výkon vztažený k jednotkové ploše katalyzátoru a výkon vztažený k hmotnosti použité platiny.

Palivový článek je připojen k rezistoru s regulovatelným odporem, což umožňuje měřit závislost napětí palivového článku U na odebíraném proudu I . Výkon palivového článku lze vypočítat jako

$$P = UI . \quad (2.4)$$

Hustotu výkonu lze definovat jako

$$P_s = \frac{P}{S} , \quad (2.5)$$

kde S je obsah plochy katalyzátoru.

Analogicky specifický výkon vztažený k hmotnosti platiny m_{Pt} obsažené v katalyzátoru lze definovat jako

$$P_m = \frac{P}{m_{\text{Pt}}} . \quad (2.6)$$

Hmotnost platiny m_{Pt} obsažené v katalyzátoru o objemu V byla vypočtena s využitím zjednodušujících předpokladů. Složení slitiny je vyjádřeno pomocí koncentrací platiny c_{Pt} a niklu c_{Ni} , které jsou definované jako

$$c_{\text{Pt}} = \frac{N_{\text{Pt}}}{N_{\text{Pt}} + N_{\text{Ni}}} , \quad (2.7)$$

$$c_{\text{Ni}} = \frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Pt}} + N_{\text{Ni}}} , \quad (2.8)$$

kde N_{Pt} je počet atomů platiny a N_{Ni} je počet atomů niklu ve slitině o objemu V .

Dále se bude předpokládat, že hustota slitiny ρ závisí lineárně na koncentraci jednotlivých složek. Uvedený předpoklad vychází z výsledů měření rentgenové difrakce.

$$\rho = c_{\text{Pt}}\rho_{\text{Pt}} + c_{\text{Ni}}\rho_{\text{Ni}} \quad (2.9)$$

Pro hmotnost platiny m_{Pt} platí

$$m_{\text{Pt}} = \mu A_{\text{Pt}} N_{\text{Pt}} , \quad (2.10)$$

kde μ je atomová hmotností konstanta a A_{Pt} je relativní atomová hmotnost platiny. Podobně pro hmotnost niklu m_{Ni} platí

$$m_{\text{Ni}} = \mu A_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}} , \quad (2.11)$$

kde A_{Ni} je relativní atomová hmotnost niklu. Z rovnic 2.10 a 2.11 se vyjádří počty částic

$$N_{\text{Pt}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{\mu A_{\text{Pt}}} , \quad (2.12)$$

$$N_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{\mu A_{\text{Ni}}} \quad (2.13)$$

a dosadí se do rovnice 2.7.

$$c_{\text{Pt}} = \frac{N_{\text{Pt}}}{N_{\text{Pt}} + N_{\text{Ni}}} = \frac{\frac{m_{\text{Pt}}}{\mu A_{\text{Pt}}}}{\frac{m_{\text{Pt}}}{\mu A_{\text{Pt}}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{\mu A_{\text{Ni}}}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Pt}} + \frac{A_{\text{Pt}}}{A_{\text{Ni}}} m_{\text{Ni}}} \quad (2.14)$$

Nyní se vyjádří z rovnice 2.14 hmotnost niklu

$$m_{\text{Ni}} = \left(\frac{m_{\text{Pt}}}{c_{\text{Pt}}} - m_{\text{Pt}} \right) \frac{A_{\text{Ni}}}{A_{\text{Pt}}} \quad (2.15)$$

Hmotnost slitiny o objemu V je

$$m = \rho V \quad (2.16)$$

a pro hmotnost platiny platí

$$m_{\text{Pt}} = m - m_{\text{Ni}} \quad (2.17)$$

Do rovnice 2.17 se dosadí za hmotnost niklu z rovnice 2.15 a vyjádří se hmotnost platiny

$$m_{\text{Pt}} = m - m_{\text{Pt}} \left(\frac{1}{c_{\text{Pt}}} - 1 \right) \frac{A_{\text{Ni}}}{A_{\text{Pt}}} \quad (2.18)$$

$$m_{\text{Pt}} = \frac{m}{1 + \left(\frac{1}{c_{\text{Pt}}} - 1 \right) \frac{A_{\text{Ni}}}{A_{\text{Pt}}}} \quad (2.19)$$

$$m_{\text{Pt}} = \frac{m A_{\text{Pt}} c_{\text{Pt}}}{A_{\text{Pt}} c_{\text{Pt}} + A_{\text{Ni}} - A_{\text{Ni}} c_{\text{Pt}}} \quad (2.20)$$

Z rovnic 2.7 a 2.8 je zřejmé, že součet koncentrací platiny a niklu je roven jedné. Díky tomu lze v rovnici 2.20 vyjádřit část jmenovatele pomocí koncentrace c_{Ni} . Za hmotnost m se dosadí z rovnice 2.16 a za hustotu ρ se dosadí z rovnice 2.9.

$$m_{\text{Pt}} = \frac{A_{\text{Pt}} c_{\text{Pt}} V (c_{\text{Pt}} \rho_{\text{Pt}} + c_{\text{Ni}} \rho_{\text{Ni}})}{A_{\text{Pt}} c_{\text{Pt}} + A_{\text{Ni}} c_{\text{Ni}}} \quad (2.21)$$

Objem katalyzátoru V se určí jako součin jeho plochy S a tloušťky d . Výsledný vztah pro hmotnost platiny je

$$m_{\text{Pt}} = \frac{A_{\text{Pt}} c_{\text{Pt}} S d (c_{\text{Pt}} \rho_{\text{Pt}} + c_{\text{Ni}} \rho_{\text{Ni}})}{A_{\text{Pt}} c_{\text{Pt}} + A_{\text{Ni}} c_{\text{Ni}}} \quad (2.22)$$

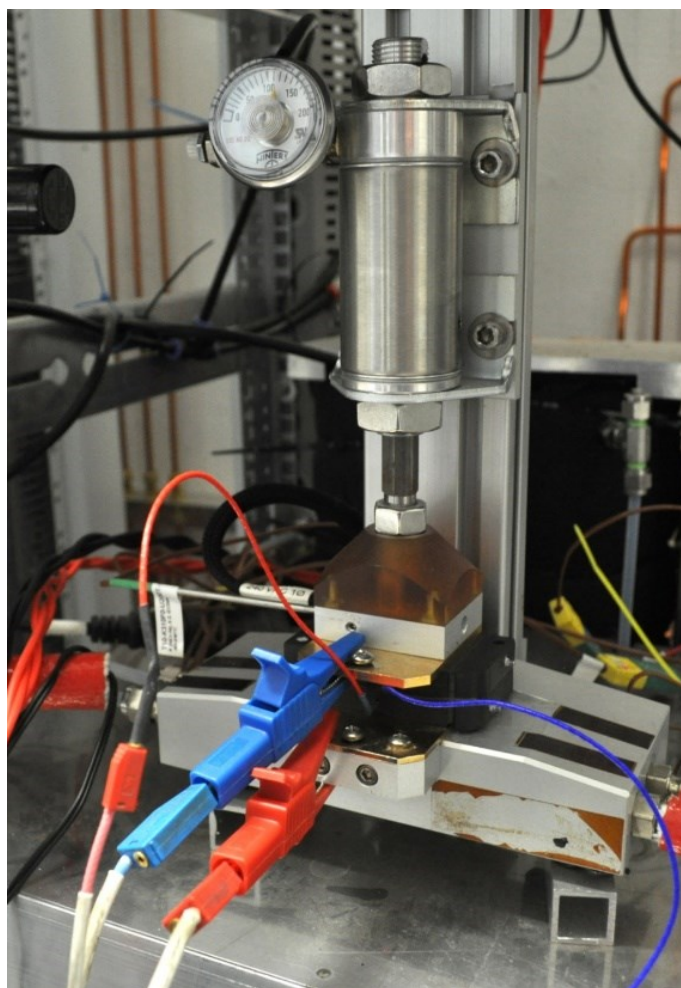
Při měření byl na anodě použit komerčně vyráběný katalyzátor typu „0,3 mg/cm² 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode“, který obsahuje platinu ve formě nanočástic. Dále byla použita komerčně vyráběná membrána typu „Nation NR-212“.

Na obrázku 2.10 je vidět použitá elektroda. Ve středu elektrody je drážka, která rozvádí plyn po celé ploše difuzní vrstvy. Čtyři otvory okolo slouží pro přívod plynů a zelené těsnění zajišťuje těsnost celého článku. Na obrázku 2.11 je měřicí stanice.

Shora je článek stlačen pístem, z dolní části přitékají plyny a zepředu jsou vidět vodiče pro měření proudu a napětí.



*Obrázek 2.10.
Dolní elektroda palivového článku.*



*Obrázek 2.11.
Měřicí stanice pro palivový článek.*

3. Výsledky

3.1. Příprava vzorků

Metodou magnetronového naprašování byly připraveny bimetalické slitiny Pt_xNi_{1-x} o tloušťce 10 nm. Pro kalibrace, měření morfologie, struktury a složení katalyzátoru byly vrstvy prášeny na křemíkové destičky Si(111). Pro měření aktivity byly prášeny na uhlíkové nanočástice nanesené na difuzní vrstvě (nGDL). Hodnoty volené koncentrace slitin Pt_xNi_{1-x} jsou uvedeny v tabulce 3.1. Koncentrace platiny a niklu byly měřeny v elektronovém mikroskopu metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Při měření se určují atomární koncentrace platiny c_{Pt} definované rovnicí 2.7. Při analýze bylo potřeba odečíst pozadí (spojitou část spektra) a pro různé způsoby odečtení se chyba pohybovala okolo 1%. Vzhledem k přesnosti přístrojů napájejících magnetron se chyby v určení koncentrace pohybují okolo 2%.

Tloušťka naprašované vrstvy byla měřena tak, že před naprašováním na křemíkový povrch byla nanесena kapka laku, která se nechala zaschnout, poté byla naprašena vrstva katalyzátoru. Následně byl lak stržen, čímž vznikl schod. Výška schodu byla měřena pomocí AFM a odpovídá tloušťce vrstvy (8). Hlavním zdrojem chyb je kontrola doby prášení. Tloušťka vrstvy se tak pohybuje od 9 do 12 nanometrů.

Při přípravě vzorků bylo hlavním cílem eliminovat vliv morfologie vrstev na aktivitu katalyzátorů Pt_xNi_{1-x} , která úzce souvisí s rychlostí prášení. Výkon na obou magnetronech byl proto vždy volen tak, aby rychlost naprašování byla pořád stejná a zároveň vznikla slitina požadovaného složení.

Doba naprašování bude značena t . Výkon magnetronu s platinou bude značen P_{Pt} a výkon magnetronu s niklem P_{Ni} . Pro kontrolu délky naprašování je výhodné definovat efektivní výkon

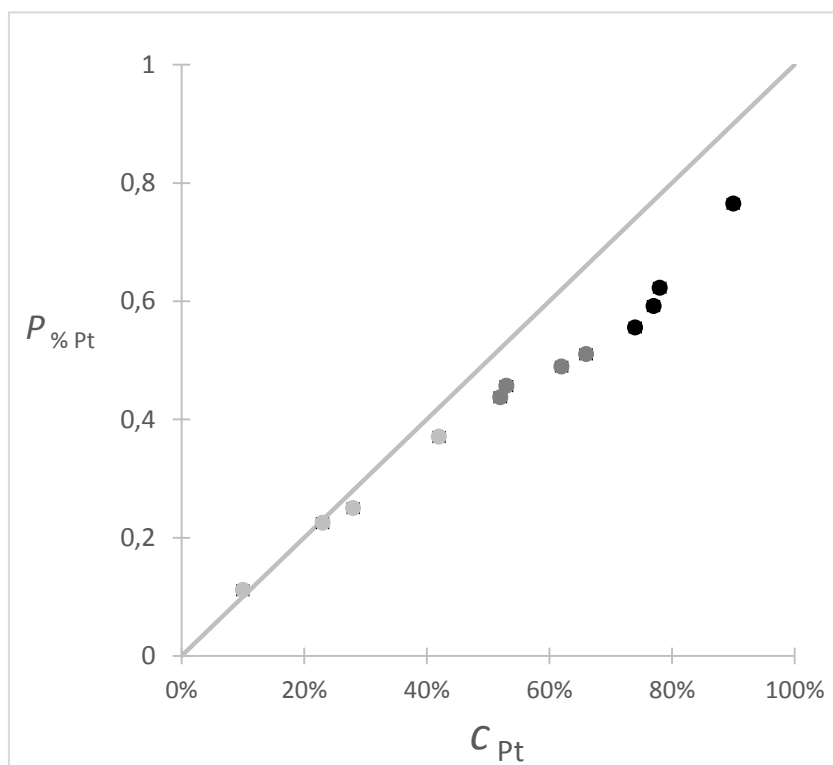
$$P_{ef} = P_{Pt} + kP_{Ni} , \quad (3.1)$$

který se nastaví na konkrétní hodnotu pro všechna měření ¹. Konstanta k se určí měřením tak, aby efektivní výkon byl přímo úměrný rychlosti naprašování. Pro všechna měření byla použita hodnota $k = 0,7$. Efektivní výkon byl nastaven na hodnotu $P_{ef} = 40W$.

Poté, co je takto kontrolována tloušťka vrstvy, lze přistoupit k určování koncentrací. Pro tyto účely byl definován relativní výkon platiny

$$P_{\% Pt} = \frac{P_{Pt}}{P_{Pt} + P_{Ni}}, \quad (3.2)$$

Následně byl vytvořen kalibrační graf závislosti relativního výkonu platiny $P_{\% Pt}$ na její koncentraci c_{Pt} . Výsledky zobrazuje graf 3.1.



Graf 3.1. Závislost relativního výkonu platiny $P_{\% Pt}$ na její koncentraci c_{Pt} .

¹ Tuto podmínku bylo možné splnit jen pro některé koncentrace platiny, protože výkon magnetronu má svou dolní hranici. Pro názornost je však postup kalibrace popsán jen pro tuto jednoduchou situaci. V grafu 3.1 jsou uvedeny tři sady bodů rozlišené odstínem šedi a pouze prostřední oblast splňuje zmíněnou podmínku.

Šedá přímka by odpovídala situaci, kdy by rychlosti naprašování platiny a niklu byly stejné. Rychlostí naprašování se zde rozumí počet naprášených částic za jednotku času odpovídající jednomu wattu. Z grafu je zřejmé, že naměřené hodnoty odpovídají šedé přímce pouze v oblasti nízkých koncentrací platiny. V oblastech s vyšší koncentrací platiny je patrná nelinearita, jejíž původ není zcela zřejmý. Rychlost naprašování není konstantní a prvním možným vysvětlením je nelinearita niklu. Nikl je feromagnetický materiál, což výrazně ovlivňuje činnost magnetronu. V oblastech nízkých koncentrací platiny byl výkon niklového magnetronu tak vysoký, že zahřívající se nikl přesáhl Curieovu teplotu, což bylo možné pozorovat tak, že niklový terč opustil své místo a posunul se v objímce magnetronu. Dále bylo možné pozorovat červené světlo niklového terče. Vysoká teplota niklového povrchu spolu se ztrátou feromagnetických vlastností mohly způsobit nelineární závislost rychlosti naprašování na výkonu.

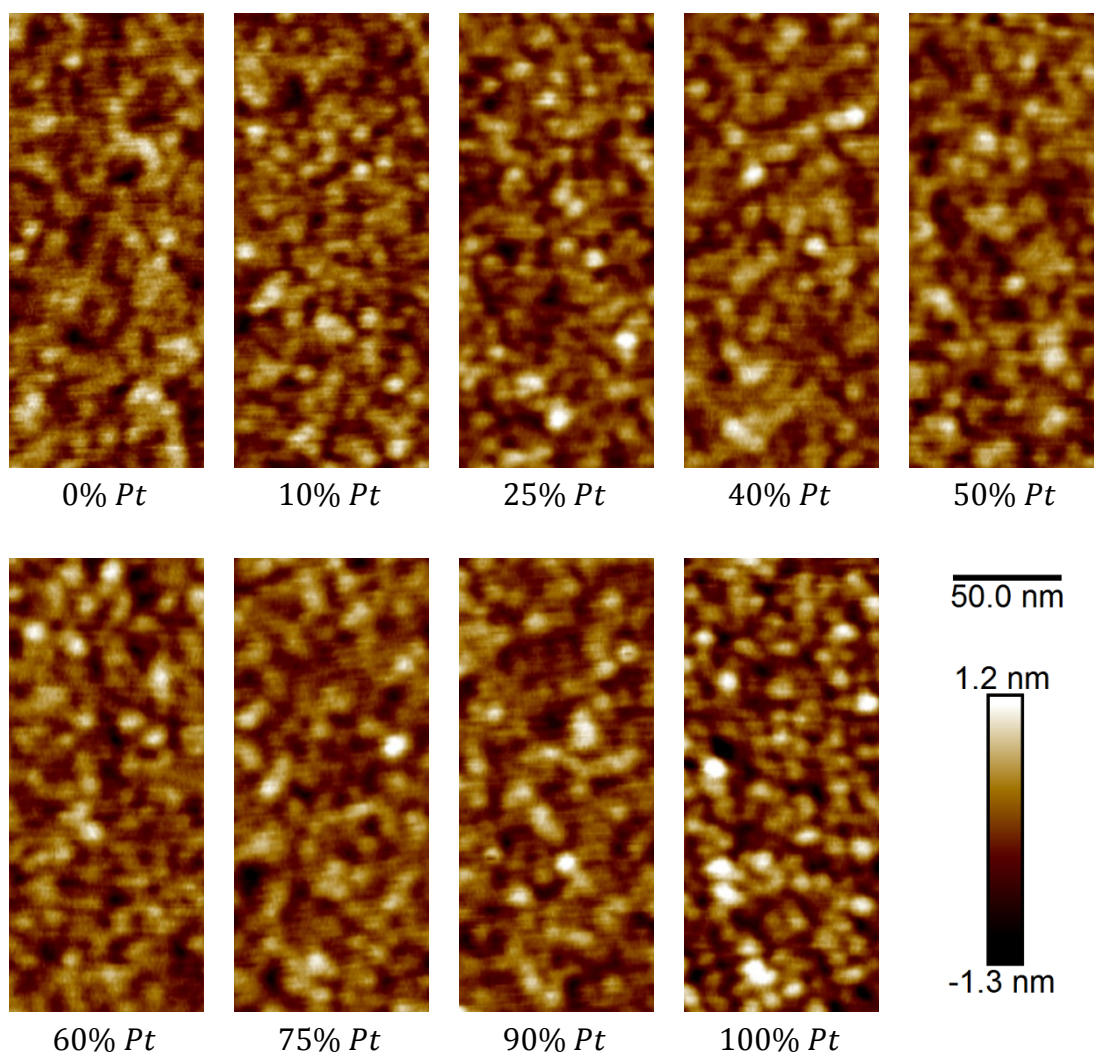
Druhou možností je vzájemné ovlivňování platinového a niklového magnetronu. Magnetron při provozu zahřívá plyn ve vakuové komoře, zvyšuje jeho tlak a také zvyšuje koncentrace iontů.

3.2. Mikroskopie atomárních sil

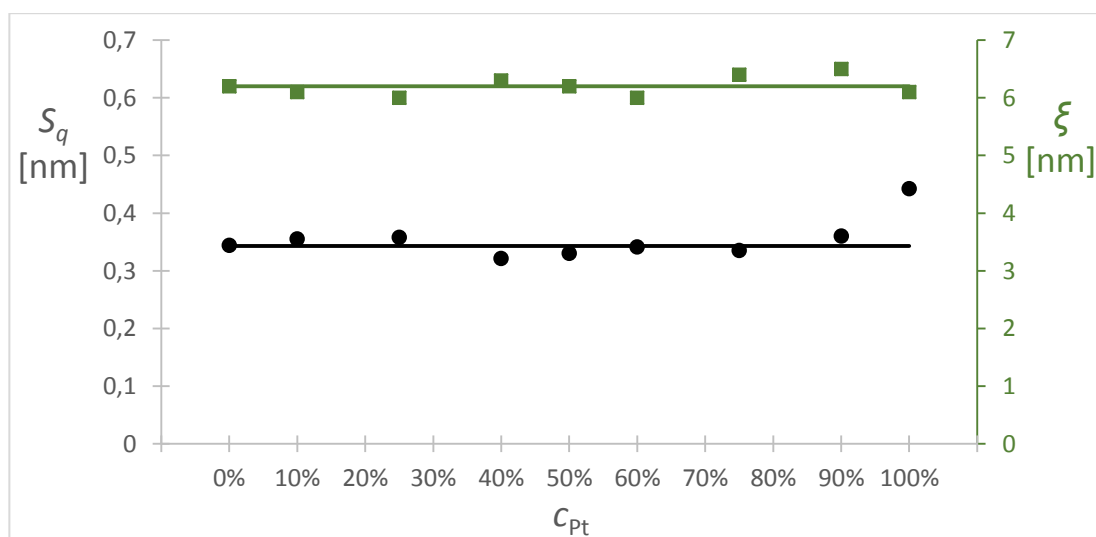
Morfologie vzorku katalyzátoru Pt_xNi_{1-x} na křemíkových destičkách byla zkoumána mikroskopem atomárních sil. Získaný obraz povrchu všech vzorků znázorňuje obrázek 3.1.

Morfologie odhaluje zrnitou strukturu typickou pro vrstvy připravené magnetronovým naprašováním. Vertikální drsnost S_q a horizontální členění ξ povrchů vzorků byla vypočtena z odpovídajících AFM snímků pomocí programu „Gwydion“. Výsledky jsou uvedeny v grafu 3.2. Z grafu je vidět, že všechny vzorky mají prakticky stejnou drsnost S_q , která se pohybuje okolo 0,35 nm a velikost zrn okolo 6,5 nm. Jedinou výjimku tvoří čistá platina, která má nejvyšší drsnost ze všech měřených katalyzátorů.

Tyto výsledky ukazují, že všechny vzorky Pt_xNi_{1-x} mají stejnou morfologii a morfologie povrchu neovlivní výsledky dalších měření.



Obrázek 3.1. Snímky katalyzátorů na křemíkových destičkách pro různé koncentrace platiny a niklu. Snímky byly pořízeny mikroskopem atomárních sil.



Graf 3.2. Drsnost povrchu S_q v závislosti na koncentraci platiny.

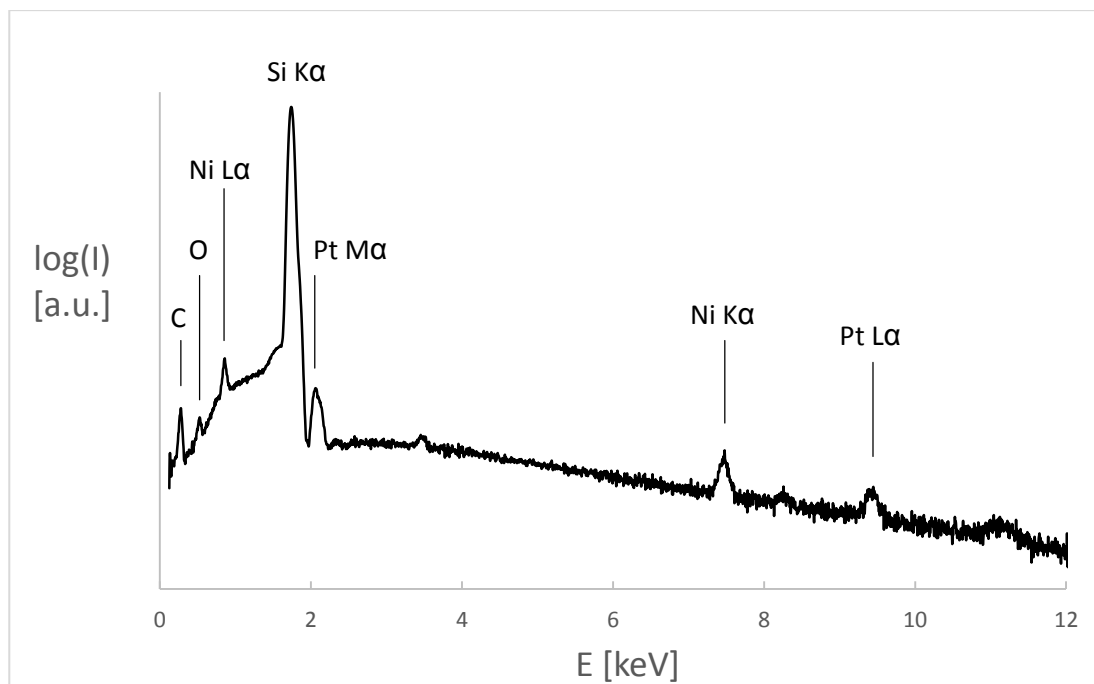
3.3. Energiově disperzní rentgenová spektroskopie

Celé EDX spektrum slitiny Pt_xNi_{1-x} je v grafu 3.3. Jedná se o spektrum vzorku s koncentrací 50% Pt a je zobrazeno v logaritmické škále. Pík křemíku je mnohonásobně intenzivnější než ostatní píky. Z toho důvodu jsou pro kvantitativní analýzu vybrány píky, které již nejsou tak ovlivněny píkem křemíku. Detailní spektra vzorků s různou koncentrací zobrazuje graf 3.4. Svislé plné přímký označují energie zkoumaných spektrálních čar niklu a platiny. Spektrální čára niklu ($Ni\ K\alpha$) má energii 7,480 keV a její intenzita v grafu s rostoucí koncentrací platiny klesá. Spektrální čára platiny ($Pt\ L\alpha$) má energii 9,442 keV a její intenzita s rostoucí koncentrací platiny roste (19).

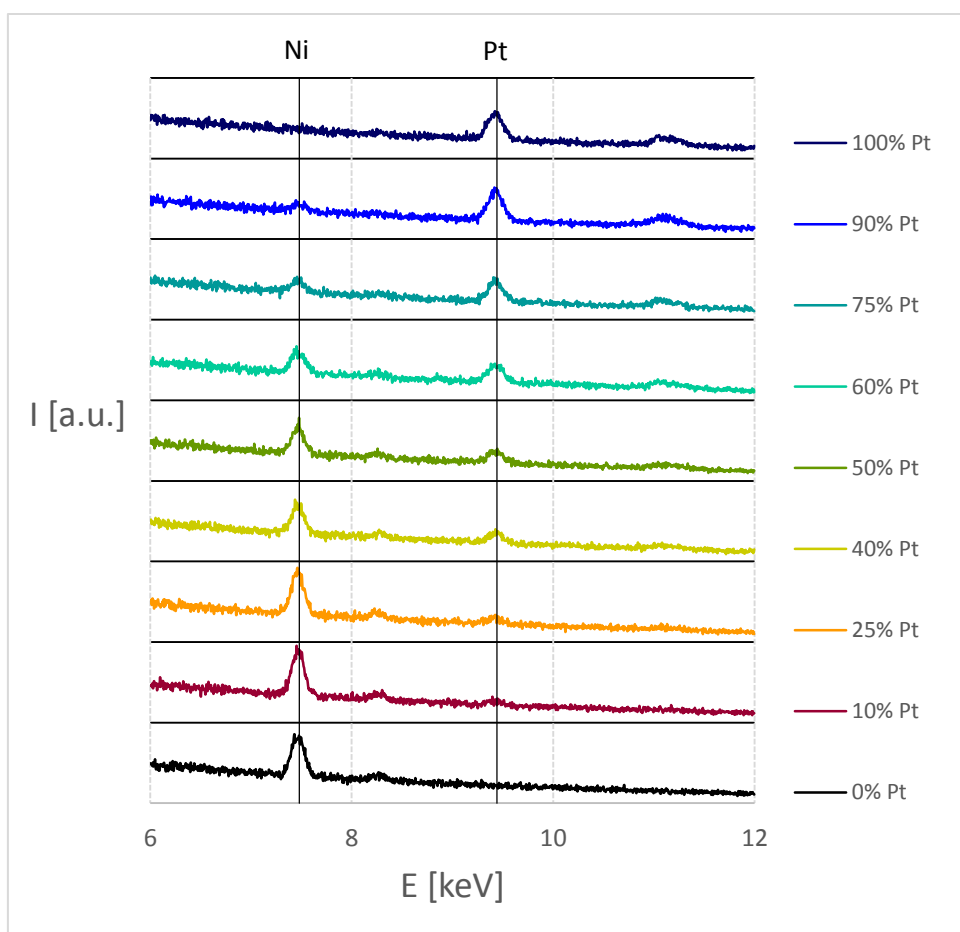
Pomocí programu „Esprit“ byly určeny atomární koncentrace jednotlivých složek a výsledky shrnuje tabulka 3.1. Měřená hodnota vykazuje pouze zanedbatelnou odchylku od očekávaných složení.

Tabulka 3.1. Výsledky měření koncentrace slitiny energiově disperzní spektroskopií.

Koncentrace platiny c_{Pt}			
Očekávaná	Měřená	Očekávaná	Měřená
100%	100%	40%	41%
90%	89%	25%	22%
75%	77%	10%	15%
60%	62%	0%	0%
50%	49%		



Graf 3.3. Celé EDX spektrum vzorku s obsahem 50% Pt na křemíkové destičce. Píky uhlíku a křemíku odpovídají čáře K α . Intenzita je v logaritmické škále.

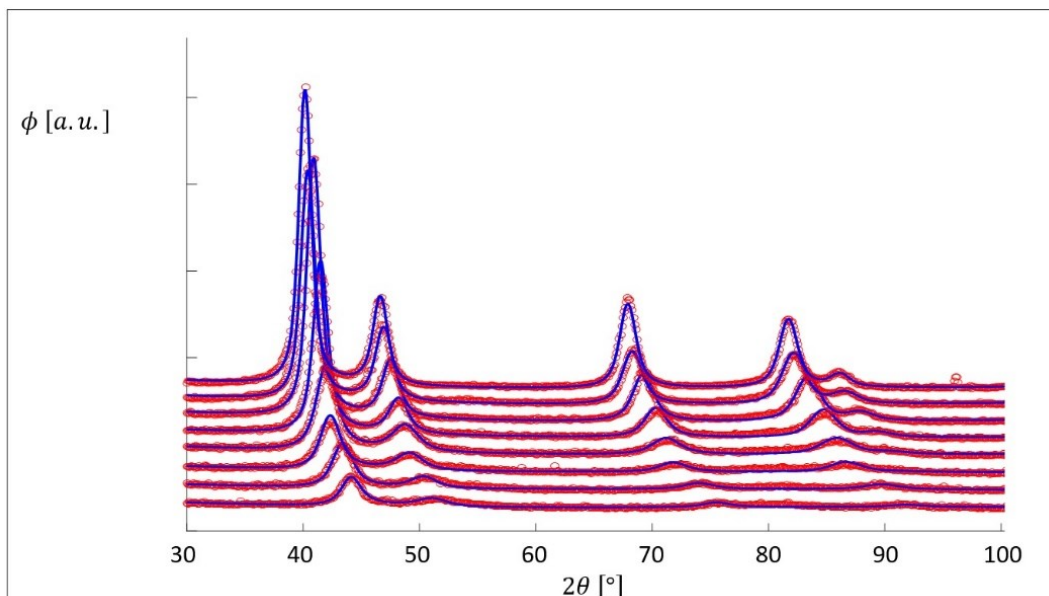


Graf 3.4.
EDX spektra katalyzátorů s různým obsahem platiny a niklu na křemíkových destičkách. Svislé plné čáry označují energie spektrálních čar niklu a platiny.

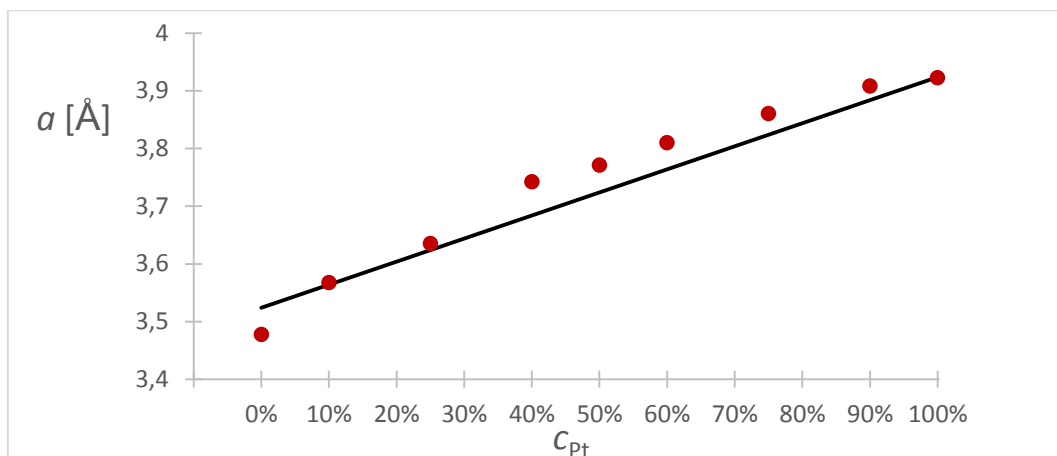
3.4. Rentgenová difrakce a odrazivost

Výsledky měření metodou rentgenové difrakce zobrazuje graf 3.5. Z grafu je patrná krystalová struktura připraveného katalyzátoru. Dále je zřejmé, že metodou magnetronového naprašování vzniká slitina $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$. Pokud by platina i nikl tvořily odděleně krystaly, tak maxima v grafu by byla dvojitá. S rostoucím obsahem niklu ve slitině se difrakční píky posouvají směrem k vyšším úhlům. Toto chování ukazuje na kontrakci Pt mřížky v důsledku tvorby slitiny s niklem. Zpracováním naměřených dat byly vypočteny hodnoty mřížového parametru a , které zobrazuje graf 3.6 (červené body). Podle Vegardova zákona by měly hodnoty mřížového parametru a záviset lineárně na koncentraci platiny c_{Pt} a tato teoretická předpověď je v grafu 3.6 znázorněna přímkou (20). Odchyly od teorie může způsobovat například to, že chemické složení krystalické a amorfní složky se může lišit. Metodou XRD se měří pouze krystalická složka katalyzátoru, která může mít jiné složení oproti celkovému složení měřenému metodou EDX.

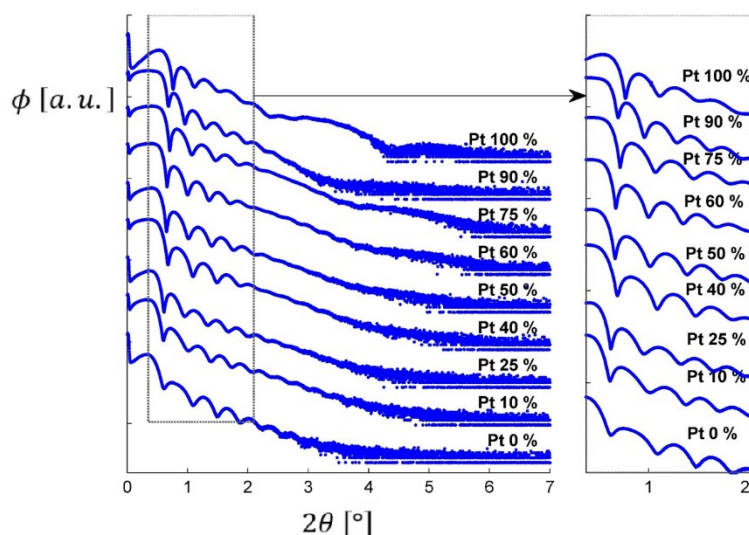
Výsledky měření rentgenové odrazivosti zobrazuje graf 3.7. Z naměřené závislosti byla vypočtena tloušťka katalyzátoru d a drsnost povrchu S_q . Výsledky zpracování zobrazuje graf 3.8. Je vidět, že drsnost povrchu a tloušťka vrstev měřených metodou rentgenové reflektivity (XRR) odpovídá měřením mikroskopií atomárních sil (AFM).



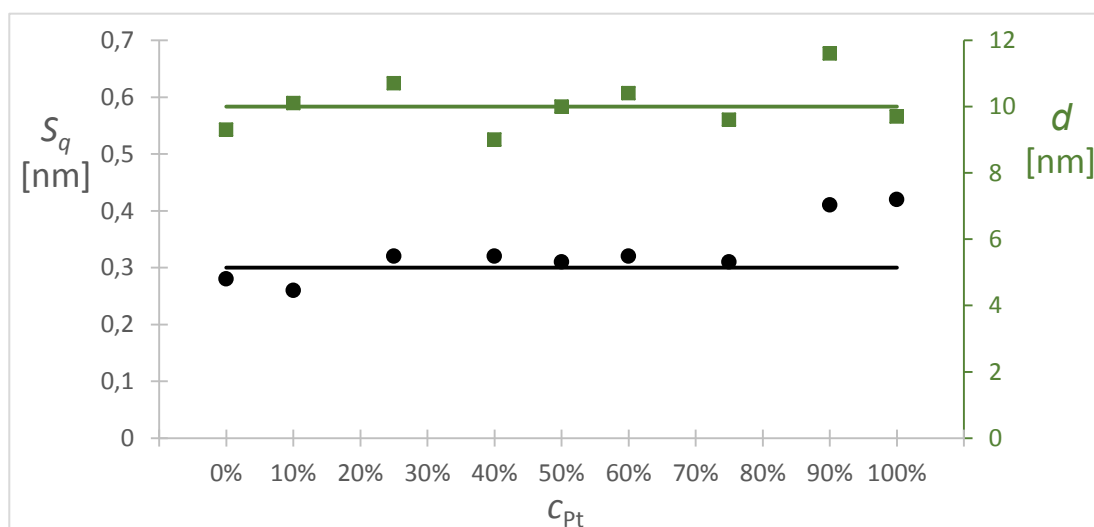
Graf 3.5. Závislost intenzity odraženého záření na velikosti difrakčního úhlu.



Graf 3.6. Závislost mřížového parametru a na koncentraci platiny. Přímka znázorňuje teoretickou předpověď a body výsledky měření.



Graf 3.7. Závislost intenzity odraženého záření na úhlu dopadu záření.



Graf 3.8. Závislost drsnosti S_q a tloušťky vrstvy d na koncentraci platiny měřené pomocí rentgenové odrazivosti.

3.5. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

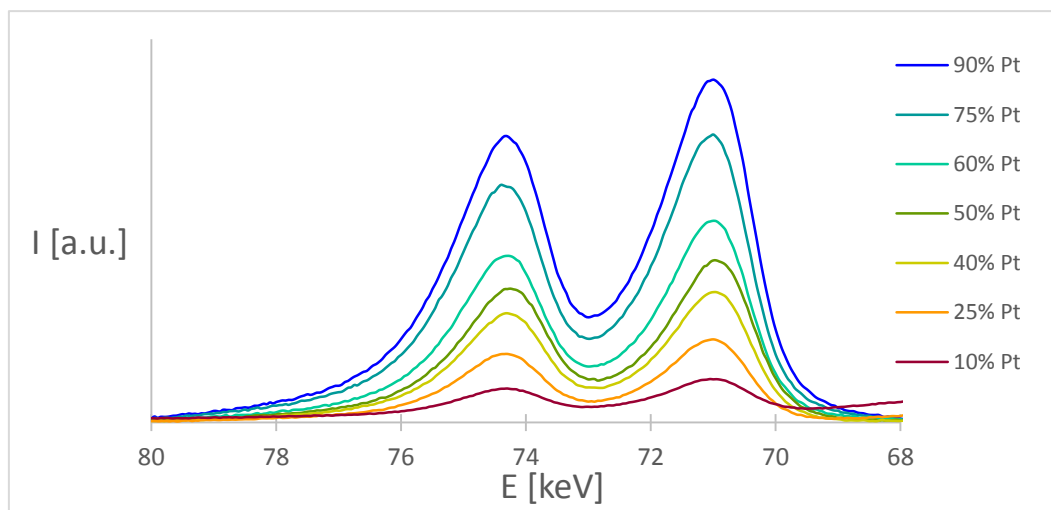
Chemické složení slitin $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ bylo měřené pomocí XPS. Energetické hladiny v atomech niklu a platiny se liší a naměřená spektra jsou proto zobrazena odděleně. Detektor měří počet detekovaných elektronů za sekundu, ale tato přesná hodnota nemá pro účely této práce význam. Z toho důvodu naměřená spektra zobrazují závislost intenzity I v relativních jednotkách na energii E .

Graf 3.9 zobrazuje spektra platiny vzorků s různou koncentrací Pt a Ni. Uvedená energetická hladina představuje orbital 4f. Spektrum Pt 4f je tvořeno jedním dubletem, jehož pík $4f_{7/2}$ se nachází na vazebné energii přibližně 71 eV a vazebná energie píku $4f_{5/2}$ na vazebné energii 74,3 eV. Je vidět, že intenzita spekter Pt 4f roste s rostoucí koncentrací platiny.

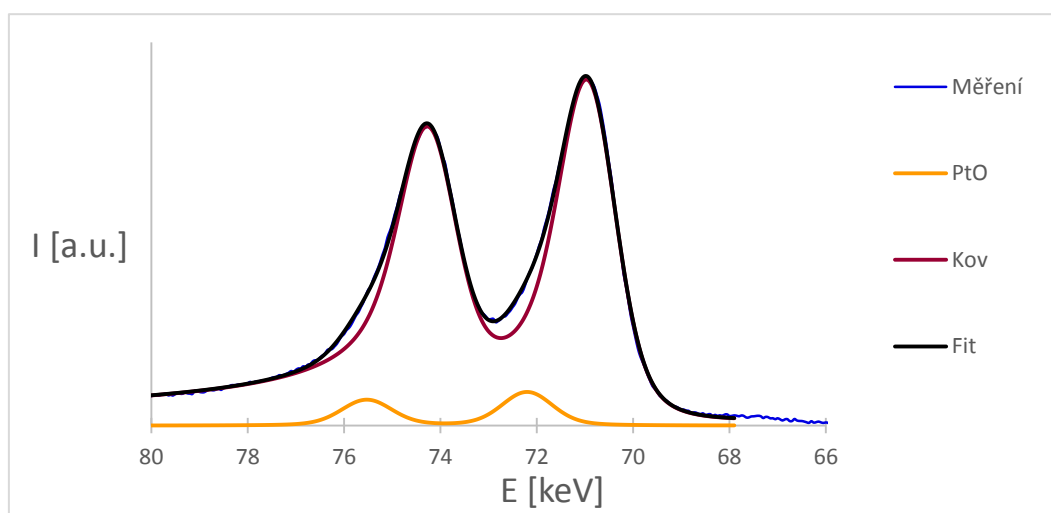
Graf 3.10 zobrazuje analyzovaná data z Pt 4f spektra vzorku o koncentraci 50% Pt. Analýza spekter byla provedena pomocí programu „KolXPD“ (21). Jednotlivé píky zobrazují různé chemické stavy platiny a jejich plochy odpovídají jejich relativnímu zastoupení. Vzorek obsahuje hlavně kovovou platinu na energii 71 eV – 74,3 eV a zanedbatelné množství oxidu platnatého PtO na energii 72,2 eV – 75,5 eV (21).

Graf 3.11 zobrazuje spektra niklu vzorků s různým obsahem platiny. Uvedená energetická hladina představuje orbital 2p. Spektrum Ni 2p taky obsahuje dublety obsahující píky $2p_{3/2}$ (menší vazebná energie) a $2p_{1/2}$ (větší vazebná energie). Je vidět, že intenzita spekter Ni 2p klesá s rostoucí koncentrací platiny (22).

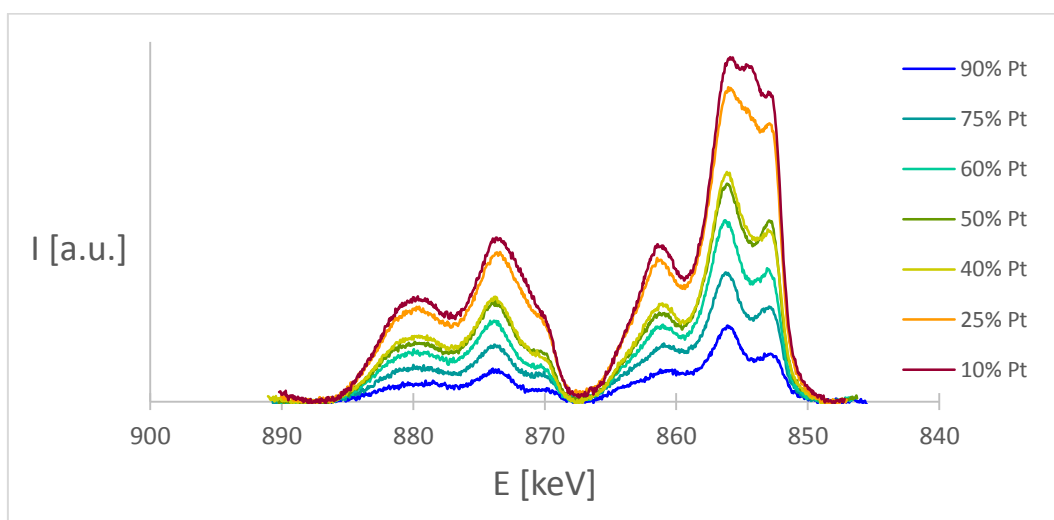
Graf 3.12 zobrazuje analyzovaná data ze spektra vzorku o koncentraci 50% Pt. Vzorek obsahuje kovový nikl, oxid nikelnatý NiO, hydroxid nikelnatý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a satelity (22). Přítomnost oxidu a hydroxidu lze vysvětlit povrchovou oxidací vrstev během přenosu vzorku na vzduchu (23). Při provozu palivového článku se oxidy niklu na povrchu vrstvy stejně rozpustí v agresivním prostředí katody a vznikne tak povrchová vrstva tvořená čistou platinou. (24)



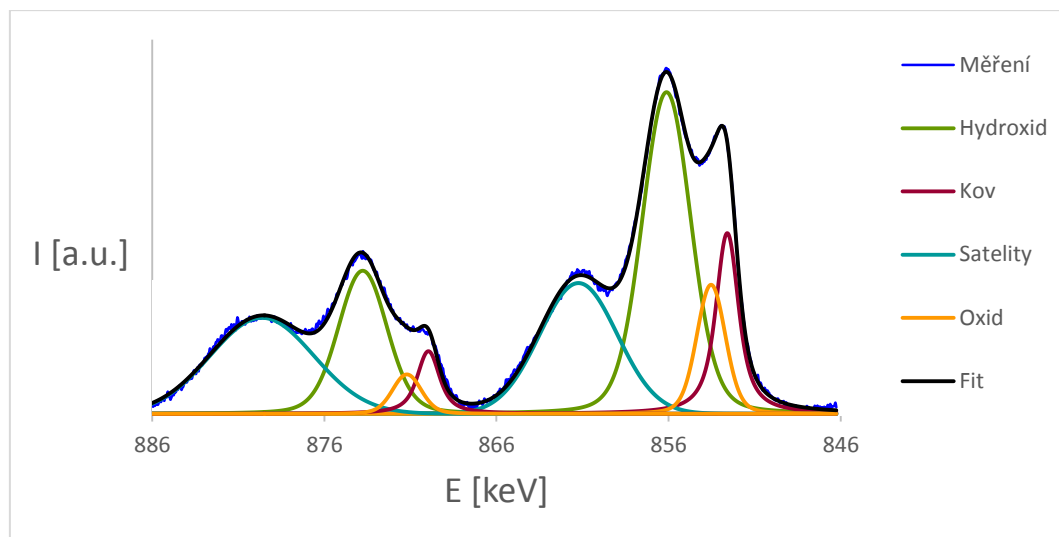
Graf 3.9. Spektra z rentgenové fotoelektronové spektroskopie platiny. Jednotlivé křivky odpovídají vzorkům o různých koncentracích.



Graf 3.10. Analýza spektra ze vzorku o koncentraci $c_{Pt} = 50\%$. Vzorek obsahuje kovovou platinu a zanedbatelné množství oxidu platnatého PtO.



Graf 3.11. Spektra niklu ze vzorků o různých koncentracích platiny.



Graf 3.12. Analýza spektra ze vzorku o koncentraci $c_{Pt} = 50\%$.
Vzorek obsahuje kovový nikl, oxid nikelnatý NiO a hydroxid nikelnatý $Ni(OH)_2$.

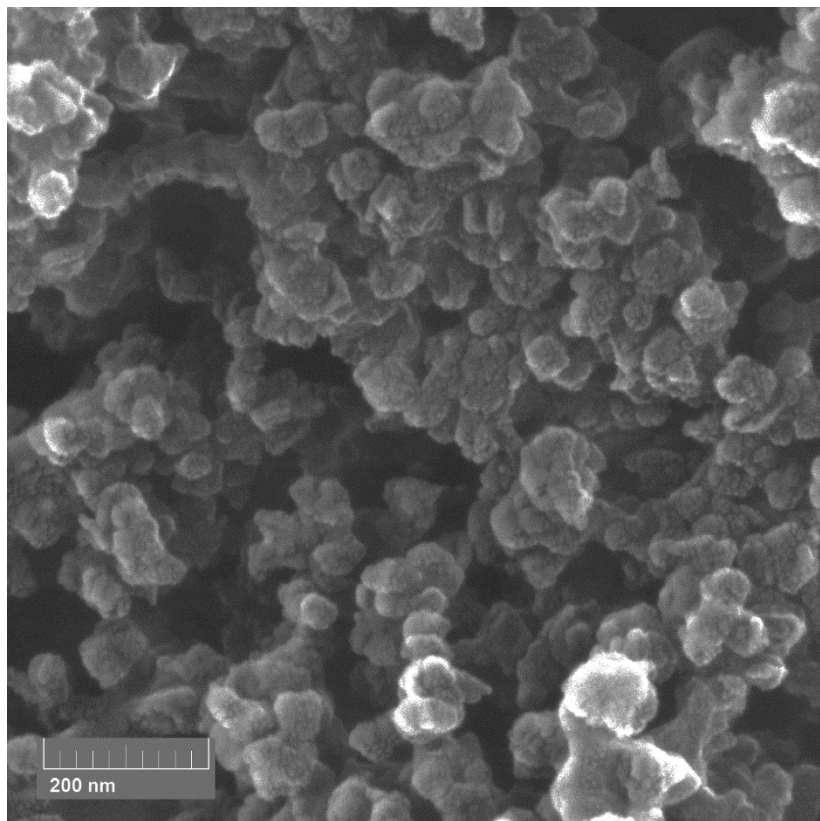
Analýzou spekter byly určeny koncentrace slitin Pt_xNi_{1-x} . Výsledky jsou v tabulce 3.2 a měřené koncentrace jsou výrazně nižší než očekávané. XPS je povrchově citlivá metoda, takže povrch vzorků obsahuje méně platiny než hlubší vrstvy. To lze vysvětlit tak, že při oxidaci atomy kyslíku vytahují atomy niklu na povrch (25).

Tabulka 3.2. Výsledky měření koncentrace slitiny metodou XPS.

Koncentrace platiny c_{Pt}			
Očekávaná	Měřená	Očekávaná	Měřená
100%	100%	40%	31%
90%	81%	25%	17%
75%	67%	10%	8%
60%	50%	0%	0%
50%	38%		

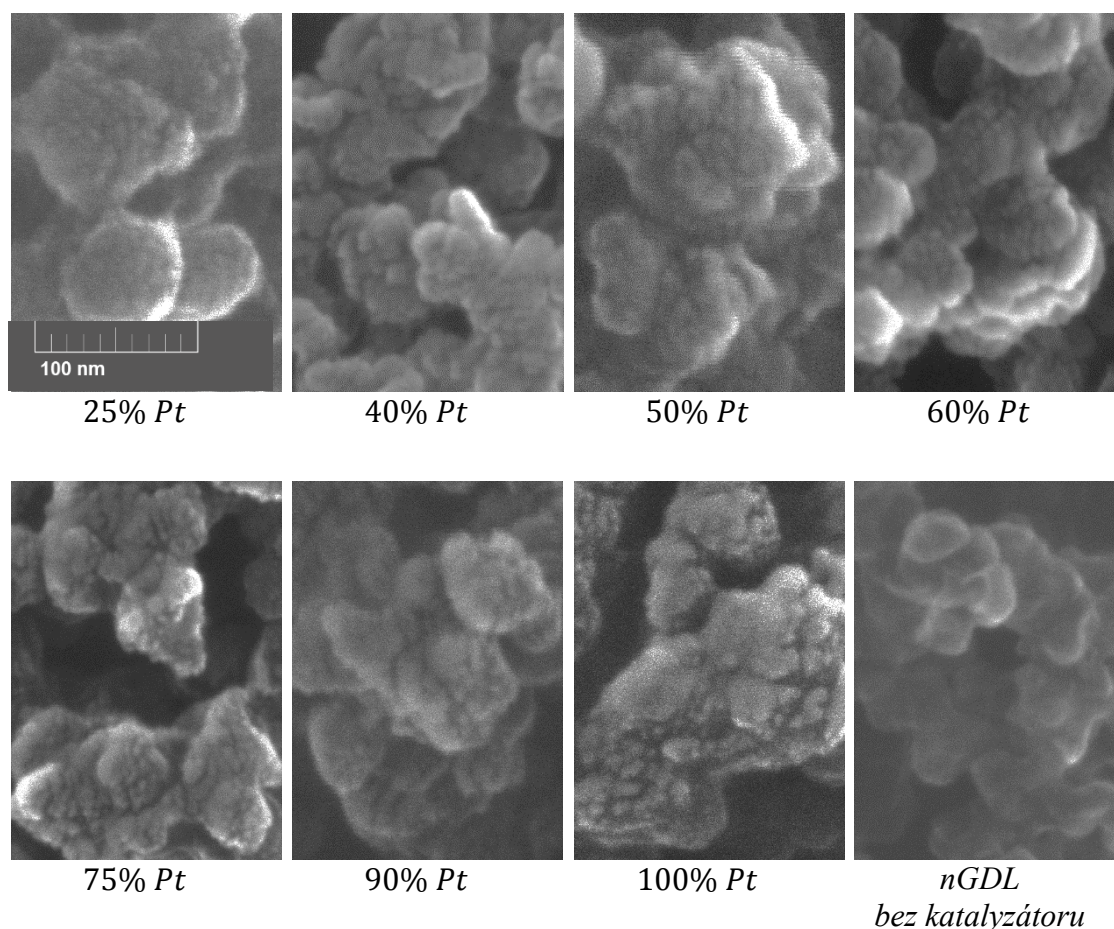
3.6. Elektronová mikroskopie

Pro měření aktivity katalyzátoru v palivovém článku byly připraveny vrstvy katalyzátoru na speciální komerční substráty nGDL (nanostructured gas diffusion layer). Na obrázku 3.2 je snímek z elektronového mikroskopu takto připraveného katalyzátoru o obsahu 50% platiny.



Obrázek 3.2. Snímek katalyzátorů na nGDL o obsahu 50% Pt.

Na obrázku 3.3 jsou detailnější snímky povrchů katalyzátorů o různých koncentracích platiny a niklu. Pro srovnání je zde uveden i snímek nGDL bez katalyzátoru, který ukazuje, že větší objekty na snímcích jsou uhlíkové nanočástice a zrnitá struktura vzniká až při magnetronovém naprašování. Na povrchu katalyzátoru lze pozorovat zrnitou strukturu podobně jako při měření mikroskopem atomárních sil. Rozměry zrn jsou však na hranici rozlišitelnosti elektronovým mikroskopem. Mikroskopii atomárních sil nebylo možné použít, protože vyžaduje měření na dostatečně rovinném povrchu.



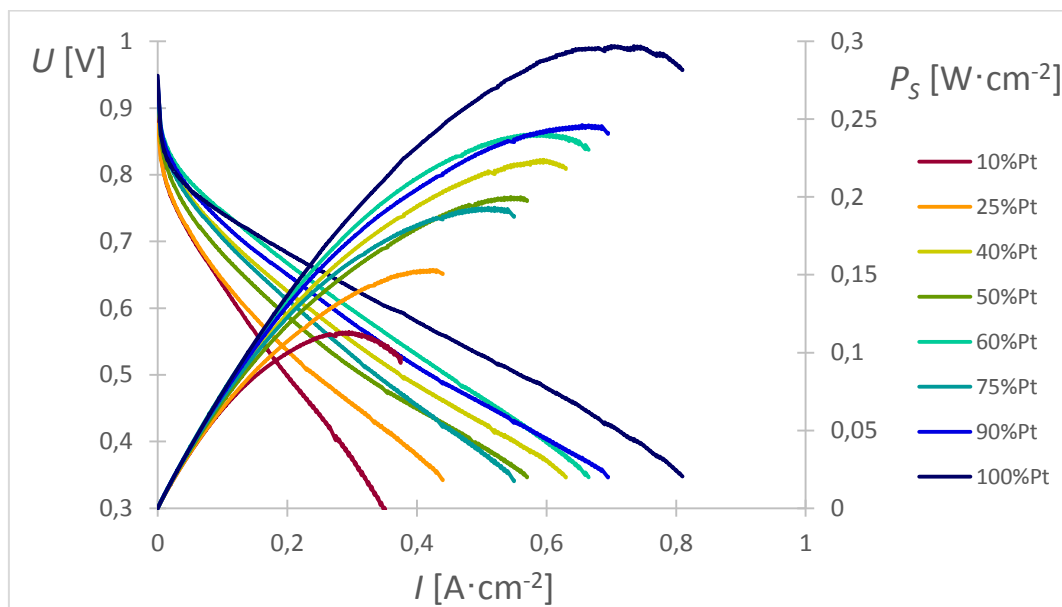
*Obrázek 3.3.
Detailnější snímky katalyzátorů na nGDL pro různé koncentrace platiny a niklu.*

3.7. Aktivita katalyzátoru v palivovém článku

Při měření aktivity v palivovém článku byl na anodě použit komerčně vyráběný katalyzátor, který obsahuje platinu ve formě nanočástic. Obsah platiny v komerčním katalyzátoru byl $0,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dále byla použita komerčně vyráběná membrána. Katalyzátor na katodě byl připraven způsobem, který je popsán v části „3.1 Příprava vzorků“. Aktivní plocha vzorku byla 4 cm^2 .

V měřicí stanici byly změřeny voltampérové charakteristiky palivových článků s různými katalyzátory. Měření probíhalo při teplotě $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, což je provozní teplota palivových článků, které se již prakticky používají. Před výsledným měřením bylo provedeno několik zatížení palivového článku, aby se katalyzátor aktivoval a membrána se dostatečně hydratovala. Pro zvlhčení membrány byly navíc zvlhčovány přiváděné plyny, kterými byl vodík a kyslík. Výsledky měření závislosti napětí na

proudu zobrazuje graf 3.13. Z rovnice 2.4 a 2.5 byla vypočtena hustota výkonu P_S palivového článku. Výsledky jsou uvedeny na vedlejší ose v grafu 3.13.



Graf 3.13. Závislosti napětí a výkonu na proudu pro katalyzátory s různým obsahem platiny. Klesající křivky představují napětí.

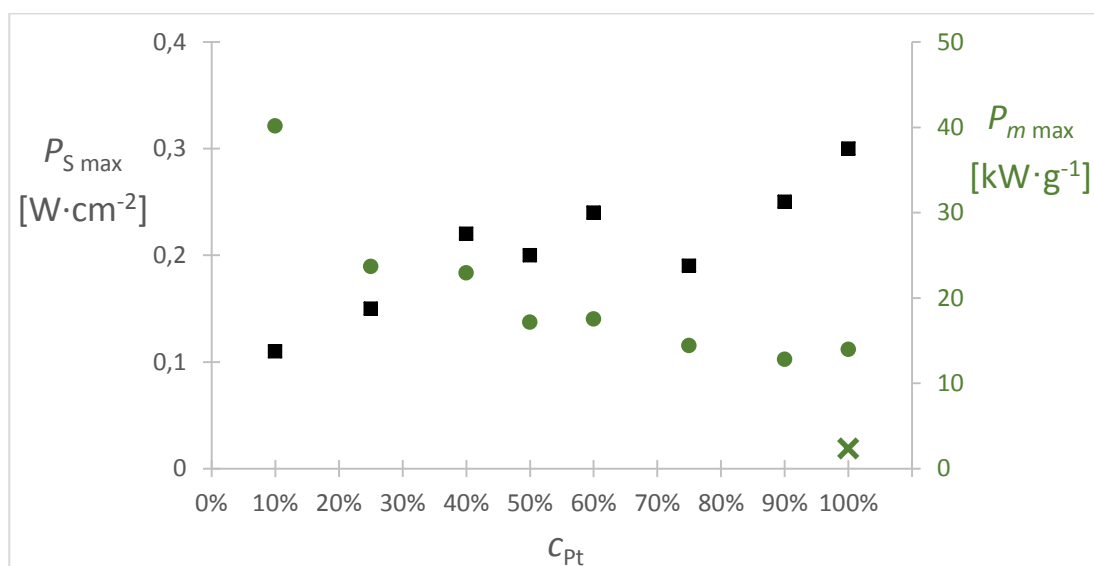
Ze závislosti hustoty výkonu P_S na proudu I byla odečtena maximální hodnota hustoty výkonu $P_{S \max}$ a výsledky jsou uvedeny v grafu 3.14 (černé body). S rostoucí koncentrací niklu klesá maximální hustota výkonu $P_{S \max}$. Tento výsledek neodpovídá teoretickým předpovědím, kde bylo popsáno, že slitina PtNi by měla zlepšovat aktivitu palivového článku. Z experimentů je ale známo, že maximální hustota výkonu $P_{S \max}$ závisí na tloušťce vrstvy platiny (26).

V grafu 3.14 (černé body) je také vidět, že maximální hustota výkonu $P_{S \max}$ neroste monotónně. Například vzorky s koncentrací 50% Pt a 75% Pt mají viditelně nižší hodnoty $P_{S \max}$. Pozorované odchylky jsou pravděpodobně způsobeny chybou měření. Je ale možné, že pokles výkonu způsobuje zatím neznámý efekt. Pro vyloučení této hypotézy by bylo potřeba zvýšit přesnost měření například provedením dalších experimentů.

Z rovnice 2.22 byla vypočtena hmotnost platiny v každém katalyzátoru a pak z rovnice 2.6 byl vypočten specifický výkon katalyzátoru $P_{m \max}$. Výsledky zobrazuje graf 3.14 (zelené body) a je vidět opačný trend. S rostoucí koncentrací

niklu specifický výkon $P_{m \max}$ roste. Tak výrazný nárůst specifického výkonu lze vysvětlit jako kombinaci dvou efektů. Prvním efektem je rozpouštění niklu v agresivním prostředí katody. Nikl se rozpouští na povrchu slitiny tak dlouho, dokud nevznikne ochranná vrstva čisté platiny. Po rozpouštění niklu vznikne struktura platiny, která má vyšší koncentraci atomů s nízkým koordinačním číslem, které udává počet sousedních atomů. Atomy s nižším koordinačním číslem pak mají vyšší aktivitu (27). Druhý efekt způsobuje nikl pod povrchem, který ovlivňuje elektronovou strukturu povrchové platiny (28). Oba tyto efekty silně závisí na počáteční koncentraci niklu ve slitině PtNi. S rostoucí koncentrací niklu se ho následně více rozpustí a zvýší se koncentrace aktivnějších atomů platiny s nízkým koordinačním číslem. S rostoucí koncentrací niklu ve slitině také roste jeho vliv na elektronovou strukturu platiny na povrchu (29).

Pro srovnání byla změřena i aktivita palivového článku, ve kterém byl katalyzátor na katodě i anodě komerční. Výsledek srovnávacího měření je znázorněn křížem a je vidět, že specifický výkon $P_{m \max}$ všech katalyzátorů připravených magnetronovým naprašováním je mnohem větší než komerčního katalyzátoru. Magnetronové naprašování tedy představuje velmi perspektivní metodu pro přípravu katalyzátorů pro palivové články.



Graf 3.14. Maximální výkon katalyzátoru vztahovaný na jednotku plochy a hmotnosti. Na anodě byl použit komerční katalyzátor typu „0,3 mg/cm² 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode“ a použitá membrána byla také komerční typu „Nation NR-212“. Na katodě byly vyrobené katalyzátory. Zelený kříž vpravo dole označuje měření s komerčním katalyzátorem na anodě i katodě.

Závěr

Metodou magnetronového naprašování byly připraveny bimetalické katalyzátory slitin $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ na křemíkový substrát. Tloušťka vrstev byla přibližně 10 nm, což bylo ověřováno mikroskopií atomárních sil AFM. Tloušťka vrstev byla dále změřena metodou rentgenové odrazivosti XRR a výsledky ukazují, že všechny vzorky mají tloušťku od 9 nm do 12 nm. Vzorky byly připravovány tak, aby morfologie povrchu byla pro různé koncentrace stejná. Dosažení tohoto cíle ukazují výsledky měření drsnosti S_q , které bylo provedeno metodou AFM a metodou rentgenové difrakce XRD. Metodou AFM byla měřena i korelační délka ξ a výsledky měření ukazují, že všechny vzorky mají prakticky stejné horizontální členění. Chemické složení slitin $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ bylo měřeno energiově disperzní rentgenovou spektroskopií EDX a vzorky byly připraveny s chybou do 2% od očekávané hodnoty. Složení bylo také měřeno fotoelektronovou spektroskopií XPS a výsledky ukazují hodnoty asi o 10% nižší oproti EDX měření. Pozorovaný rozdíl je vysvětlen v části „3.5 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie“.

Poté byly bimetalické vrstvy $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ naprašeny na uhlíkovou difuzní vrstvu nGDL. Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie SEM bylo pozorováno, že povrchy vrstev o různé koncentraci platiny mají stejnou morfologii.

Měření aktivity v palivovém článku ukázalo, že aktivita katalyzátoru s rostoucí koncentrací niklu klesala. Pro praktické aplikace je však důležitější specifická aktivita. S rostoucím obsahem niklu rostla specifická aktivita katalyzátoru a použití niklu v katalyzátoru vede k úspoře platiny. Pro výrobu vzorků byla použita metoda magnetronového naprašování, která je také průmyslově využívána. Výsledky této práce mohou být snadno aplikovatelné při průmyslové výrobě palivových článků.

Na získané poznatky bude možné navázat další výzkum, který bude důležitý pro praktické aplikace. Jedná se především o zkoumání životnosti katalyzátoru v palivovém článku a jeho odolnost vůči degradačním procesům v chemicky agresivním prostředí.

Reference

1. Renewable energy. *Wikipedia*. [Online] 22. Duben 2019. [Citace: 23. Duben 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_energy.
2. Kdy dojde ropa? V optimistické verzi za 60let. A v pesimistické.. *National Geographic Česko*. [Online] 11. Duben 2018. [Citace: 23. Duben 2019.] <https://www.national-geographic.cz/clanky/kdy-dojde-ropa-v-optimisticke-verzi-za-60-let-a-v-pesimisticke.html>.
3. Total World Energy Consumption by Source 2013.png. *Wikipedia*. [Online] 24. Červen 2014. [Citace: 23. Duben 2019.] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Total_World_Energy_Consumption_by_Source_2013.png.
4. Proton Exchange Fuel Cell Diagram.svg. *Wikipedia*. [Online] 1. Zář 2015. [Citace: 23. Duben 2019.] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Proton_Exchange_Fuel_Cell_Diagram.svg.
5. *Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode*. J. K. Nørskov*, J. Rossmeisl, A. Logadottir, and L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson. 108, 17886-17892, ISSN: 1520-5207 : The journal of physical chemistry, 2004. Dostupné online - DOI: 10.1021/jp047349j.
6. *Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts*. J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff & J. K. Nørskov. 1, 552 - 556, ISSN: 1755-4330 : Nature Chemistry, 2009. Dostupné online - DOI: 10.1038/NCHEM.367.
7. *Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys*. Ifan E. L. Stephens, a Alexander S. Bondarenko, ab Ulrik Grønbyerg, a Jan Rossmeisl and Ib Chorkendorff. 5, 6744-6762, ISSN: 1754-5706 : Energy Environ. Sci., 2012. Dostupné online - DOI: 10.1039/c2ee03590a.
8. *Preparation and Characterization of Novel Oxide Catalysts for Fuel Cell Applications*. Khalakhan, Ivan. Praha, Disertační práce, Univerzita Karlova,

- Matematicko-Fyzikální fakulta, 2013. Dostupné online - <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/52903>.
9. Atomic force microscopy. *Wikipedia*. [Online] 24. Březen 2019. [Citace: 30. Březen 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy#Tapping_mode.
10. File:Atomic force microscope block diagram.svg. *Wikipedia*. [Online] 21. Únor 2008. [Citace: 30. Březen 2019.] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/archive/7/7c/20091006114829%21Atomic_force_microscope_block_diagram.svg.
11. Petr Klapetek, David Necas, Christopher Anderson. Gwyddion user guide. *Gwyddion*. [Online] 2019. [Citace: 30. Březen 2019.] <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-en.pdf>.
12. *In situ electrochemical AFM monitoring of the potential-dependent deterioration of platinum catalyst during potentiodynamic cycling*. Ivan Khalakhan, Andrei Choukourov, Mykhailo Vorokhta, Peter Kúš, Iva Matolínová, Vladimír Matolín. 187, 64-70, ISSN: 0304-3991, 2018. Dostupné online - <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.01.015>.
13. Scanning Electron Microscope A To Z. *Jeol*. [Online] [Citace: 30. Březen 2019.]
14. Microscopy. *Canadian Centre for Welding + Joining*. [Online] 2012. [Citace: 30. Březen 2019.] <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>.
15. Bremsstrahlung. *Wikipedia*. [Online] 9. Duben 2019. [Citace: 5. Květen 2019.] <https://en.wikipedia.org/wiki/Bremsstrahlung>.
16. Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru. *The Xray group*. [Online] [Citace: 30. Březen 2019.] <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/>.
17. X-ray reflectivity. *Wikipedia*. [Online] 13. Únor 2019. [Citace: 30. Březen 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_reflectivity.
18. X-ray photoelectron spectroscopy. *Wikipedia*. [Online] 10. Duben 2019. [Citace: 12. Duben 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy.

19. Periodic Table. *Bruker*. [Online] [Citace: 30. Březen 2019.] http://www.bruker-axs.com/periodic_table.html.
20. Vegard's law. *Wikipedia*. [Online] 14. Únor 2019. [Citace: 30. Březen 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/Vegard%27s_law.
21. Platinum. *XPS Simplified*. [Online] [Citace: 20. Duben 2019.] <https://xpssimplified.com/elements/platinum.php>.
22. Nickel. *XPS Simplified*. [Online] [Citace: 20. Duben 2019.] <https://xpssimplified.com/elements/nickel.php>.
23. *Reversible surface structural changes in Pt-based bimetallic nanoparticles during oxidation and reduction cycles*. Rentao Mu, Qiang Fu, Hongyang Liu, Dali Tan, Runsheng Zhai, Xinhe Bao. 255, 7296-7301, ISSN: 0169-4332, 2009. Dostupné online - <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.086>.
24. *In situ probing of magnetron sputtered Pt-Ni alloy fuel cell catalysts during accelerated durability test using EC-AFM*. Ivan Khalakhan, Mykhailo Vorokhta, Peter Kúš, Milan Dopita, Michal Václavů, Roman Fiala, Nataliya Tsud, Tomáš Skála, Vladimír Matolín. 245, 760-769, ISSN: 0013-4686 : *Electrochimica Acta*, 2017. Dostupné online - <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.202>.
25. *Revealing the Atomic Restructuring of Pt–Co Nanoparticles*. Huolin L. Xin, Selim Alayoglu, Runzhe Tao, Arda Genc, Chong-Min Wang, Libor Kovarik, Eric A. Stach, Lin-Wang Wang, Miquel Salmeron, Gabor A. Somorjai, and Haimei Zheng. 14 (6), 3203-3207, ISSN: 1530-6992, 2014. Dostupné online - DOI: 10.1021/nl500553a.
26. Švenda, Petr. *Nové nanostrukturní katalyzátory pro palivové články I: bipolární články nového typu. Bakalářská práce*. Praha : Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, 2015.
27. *Effect of Surface Composition on Electronic Structure, Stability, and Electrocatalytic Properties of Pt-Transition Metal Alloys: Pt-Skin versus Pt-Skeleton Surfaces*. Vojislav R. Stamenkovic, Bongjin Simon Mun, Karl J. J. Mayrhofer, Philip N. Ross, and Nenad M. Markovic. 128, 8813–8819, ISSN: 1520-5126, 2006. Dostupné online - DOI: 10.1021/ja0600476.

28. *Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure*. Vojislav Stamenkovic, Bongjin Simon Mun, Karl J. J. Mayrhofer, Philip N. Ross, Nenad M. Markovic, Jan Rossmeisl, Jeff Greeley, Jens K. Nørskov. 45, 2897–2901, ISSN: 1521-3773, 2006. Dostupné online - DOI: 10.1002/anie.200504386.
29. *Composition- Dependent Oxygen Reduction Activity and Stability of Pt–Cu Thin Films*. Anna K. Schuppert, Angel A. Topalov, Alan Savan, Alfred Ludwig, Karl J. J. Mayrhofer. 1, 358-361, ISSN: 2196-0216, 2013. Dostupné online - DOI: 10.1002/celc.201300078.

Seznam použitých zkratek

AFM – atomic force microscopy

(mikroskopie atomárních sil)

EDX – energy dispersive X-ray spectroscopy

(energieově disperzní rentgenová spektroskopie)

GDL – gas diffusion layer

(vrstva pro difuzi plynů)

nGDL - nanostructured gas diffusion layer

(nanostrukturovaná vrstva pro difuzi plynů)

ORR – oxygen reduction reaction

(reakce redukce kyslíku)

PEMFC – proton-exchange membrane fuel cell

(palivový článek s protonově vodivou membránou)

SEM – scanning electron microscopy

(rastrovací elektronová mikroskopie)

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

(rentgenová fotoelektronová spektroskopie)

XRD – X-ray diffraction

(rentgenová difrakce)

XRR – X-ray reflection

(rentgenová odrazivost)