



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Šimon Fuka

**Studium 3-fázových katalytických vrstev pro polymerní
palivové články a elektrolyzéry**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2017

Na tomto místě bych chtěl poděkovat v první řadě vedoucí práce paní doc. Mgr. Ivě Matolínové, Dr. za podnětné rady, čas, který mi věnovala a za celkové vedení práce. Dále bych rád poděkoval kolegům a kolegyním, kteří mi pomáhali v průběhu celé práce s mnohými praktickými či teoretickými problémy a od kterých jsem se toho hodně naučil: Jarka Nováková, Martin Dubau, Anna Ostroverkh, Roman Fiala, Michal Václavů, Tomáš Duchoň, Ivan Khalakhan a Libor Nouzák.

Dále bych rád poděkoval skvělému kamarádovi Markovi Pšenkovi, bez jehož pomoci by studium bylo mnohem náročnější.

Nakonec největší dík patří mé rodině, rodičům za celoživotní podporu ve všem, co dělám a manželce s dcerkou, které jsou mi tou největší oporou i motivací.

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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 11. 5. 2017

Šimon Fuka

Název práce: Studium 3-fázových katalytických vrstev pro polymerní palivové články a elektrolyzéry

Autor: Šimon Fuka

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Diplomová práce se zaměřuje na studium katalytických vrstev pro polymerní palivové články (PEMFC) či elektrolyzéry na bázi směsi platiny a oxidu ceru. Tyto vrstvy jsou připraveny magnetronovým naprašováním a jsou zkoumány jejich vlastnosti v závislosti na depozičních parametrech či na volbě substrátu. Připravené vrstvy Pt-CeO_x jsou analyzovány metodami SEM, AFM, XPS a poté testovány jako anoda v palivovém článku. Ukázalo se, že kromě morfologie katalytických vrstev má na výkon PEMFC vliv disperze velmi malých nanočástic katalyzátoru o rozměru 1-2 nm. Většina připravených vzorků vykazovala maximální i maximální specifický výkon výrazně vyšší, než jsou dosud naměřené a publikované hodnoty pro systém Pt-CeO_x. Studium vlastností katalytických vrstev pro anodu tato práce přispívá k pochopení chování palivového článku typu PEMFC a potažmo i k jeho potenciální komercializaci.

Klíčová slova: Palivový článek, oxid ceru, platina, katalyzátor, magnetronové naprašování

Title: Study of 3-phase catalytic layers for polymer electrolyte fuel cells and electrolysers

Author: Šimon Fuka

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: The diploma thesis focuses on the study of catalytic layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) or electrolysers based on the mixture of platinum and cerium oxide. These layers are prepared by using magnetron sputtering, their properties are studied depending on the deposition parameters or the choice of the substrate by using SEM, AFM, XPS and then tested as an anode in the fuel cell. In addition to the morphology of the catalytic layers, it has been shown that the dispersion of very small nanoparticles of the catalyst with a size of 1-2 nm has a great effect on PEMFC performance. Most of the prepared samples gave maximal and maximal specific performance much higher than the state of art values published for Pt-CeO_x system. By studying properties of the layers used as the anode catalysts, this work contributes to the understanding of PEMFC fuel cell behavior and, consequently, to its potential commercialization.

Keywords: Fuel cell, cerium oxide, platinum, catalyst, magnetron sputtering

Obsah

Úvod.....	1
Současný stav poznání	2
Teoretická část	7
Principy používaných metod.....	7
Magnetronové (reaktivní a nereaktivní) naprašování	7
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	11
Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	17
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	20
Výsledky a diskuze	27
Příprava vzorků.....	27
Morfologie připravených vrstev Pt-CeO _x metodou SEM.....	28
Složení vrstev metodou XPS.....	32
Tloušťka deponovaných vrstev metodou AFM	36
Hmotnostní zastoupení platiny ve vrstvách Pt-CeO _x	38
Měření I-V polarizačních křivek a výkonu deponovaných vrstev ve stanici pro palivové články	39
Diskuze.....	49
Závěr	55
Literatura.....	58
Seznam obrázků	62
Seznam tabulek	65
Seznam použitých zkratk.....	66

Úvod

Omezená dostupnost fosilních paliv, problémy spojené s jejich spalováním, znečištění ovzduší a skleníkový efekt vedou ke snahám podporovat metody výroby elektrické energie z obnovitelných zdrojů, jako je např. větrná a solární energie. Mezi alternativní způsoby napájení patří výroba elektrické energie pomocí palivových článků, které by mohly v budoucnosti pomoci řešit energetickou otázku lidstva. Palivové články využívají přímé konverze energie chemické na elektrickou prostřednictvím chemické reakce mezi vodíkem a kyslíkem. Avšak přes to, že se jedná o princip získávání elektrické energie objevený již před necelými dvěma stoletími, stále se jej nedaří realizovat v globálním měřítku. Důvodů je hned několik, například problém s uskladněním vodíku, který slouží jako palivo, nebo poměrně nízká výdrž palivového článku. Hlavní překážkou je však vysoká cena platiny, která v palivovém článku slouží jako katalyzátor a zatím je nenahraditelná. Platina je nezbytná pro funkci jakéhokoliv typu palivového článku, včetně palivového článku s protonově vodivou membránou (proton exchange membrane fuel cell – PEMFC, nebo také polymerní palivový článek), jehož jedna z částí – katalyzátor pro anodu je předmětem zkoumání této diplomové práce.

Obecnou snahou tedy je co nejvíce snížit zastoupení platiny v katalyzátorech palivových článků [1]. Jednou možností je nahradit platinu jiným, méně drahým a vzácným prvkem. Jisté pokusy proběhly, ale katalyzátory s platinou jsou stále výrazně efektivnější [2, 3]. Druhou možností pak je snaha o snížení obsahu platiny v katalyzátoru. Touto cestou se vydává i předložená diplomová práce, která je zaměřena na přípravu a charakterizaci katalyticky aktivního materiálu na bázi oxidu ceru s velmi malým obsahem platiny pro anodu PEMFC. Speciální pozornost je věnována definovaným podmínkám přípravy a parametrů deponovaných vrstev a jejich korelaci s aktivitou v palivovém článku. Katalytické vrstvy Pt-CeO_x jsou připravovány metodou magnetronového naprašování, jejich morfologie a tloušťka vrstev je studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). Chemické složení bylo určeno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).

Současný stav poznání

Palivový článek s protonově vodivou membránou (PEMFC) je elektrochemický článek, kde jako palivo slouží vodík, který je oxidován na anodě, a kyslík, který je redukován na katodě, jak popisují rovnice (1) a (2):

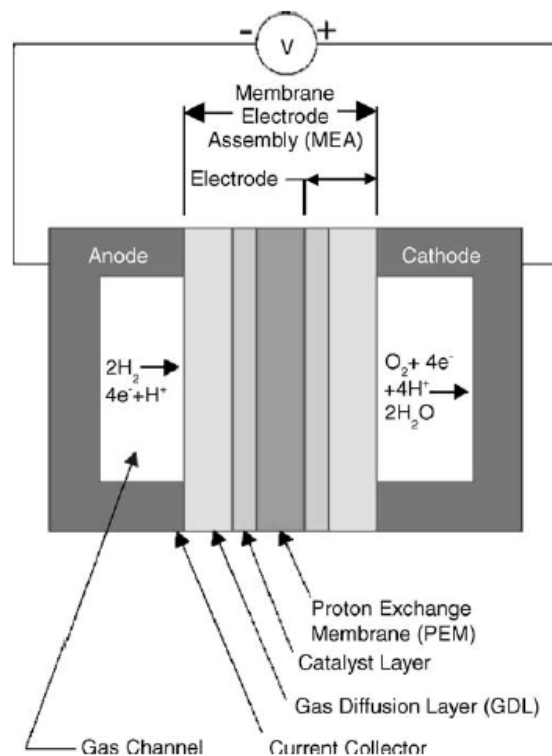


Protony vzniklé na anodě při oxidaci vodíku procházejí skrz protonově vodivou membránu ke katodě, kde reagují s kyslíkem. Odpadním produktem je pouze voda a zbytkové teplo.

Velký pokrok v oblasti PEMFC znamenal objev vhodného materiálu pro membránu. Ten musel mít několik vlastností, například vysokou vodivost pro kationty, odolnost vůči chemickému poškození nebo vysokou propustnost vody [4]. Současné membrány se vyrábí z polymeru, typicky tvořeného PFSA (perfluorosulfonic acid). Nejčastěji používanou membránou je Nafion[®]. Membrána je elektricky nevodivá, elektrony se od anody ke katodě dostanou vnějším obvodem, kde elektrická energie může být využita. Na katodě máme pak záporné napětí a na anodě kladné, celkové napětí mezi elektrodami je 1,23 V [5].

PEMFC má sendvičovou strukturu (obrázek 1), kde je membrána sevřena mezi dvěma elektrodami, které tvoří plynově difuzní (gas diffusion layer – GDL) a katalytické vrstvy, ty jsou v přímém kontaktu s membránou i s GDL. Správně fungující elektrody musí vyvážit důležité transportní procesy:

- transport protonů membránou ke katalyzátoru katody
- transport elektronů elektrickým obvodem ke katalyzátoru katody skrz GDL
- transport reagujících a produkovaných plynů mezi katalytickou vrstvou a přívodem (odvodem) plynů



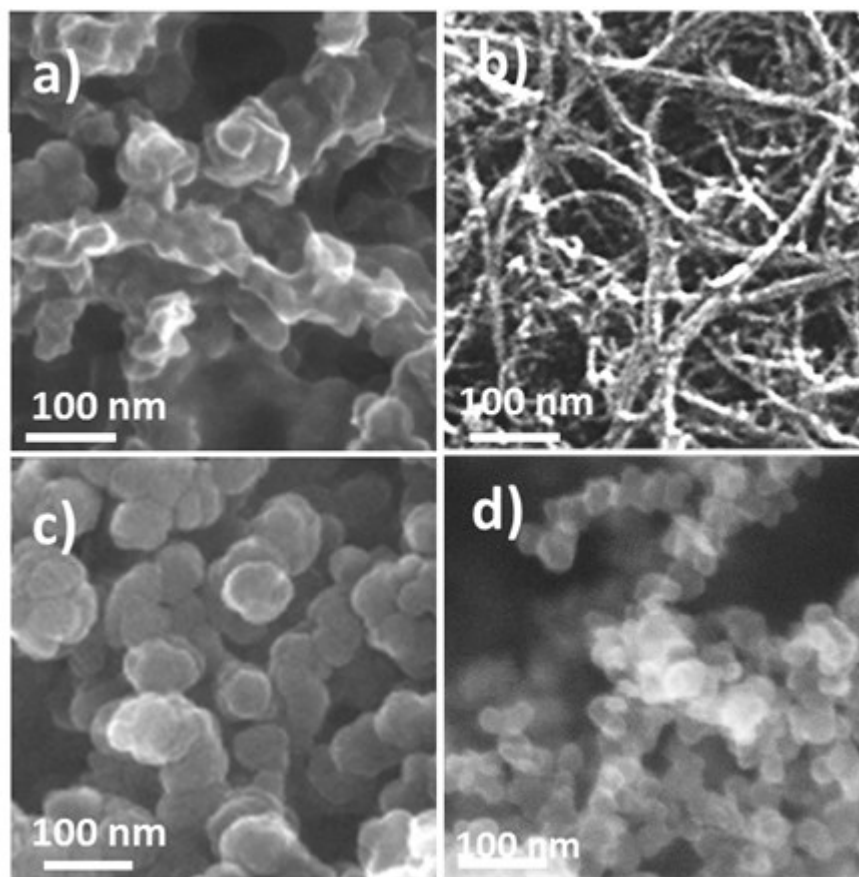
Obrázek 1: Schéma palivového článku s protonově vodivou membránou (PEMFC), převzato z [6].

Protony, elektrony a plyn jsou tři fáze, které musí být přítomny v katalytické vrstvě, aby proběhly reakce (1) a (2) a celý systém fungoval. Odtud třífázová katalytická vrstva.

Plynově difuzní vrstva zajišťuje difuzi reaktantů ke katalytické vrstvě a zároveň musí být elektricky vodivá, aby zajistila transport elektronů ke katalytické vrstvě či od ní. Proto je GDL obvykle tvořeno materiálem na bázi uhlíku, například uhlíkovým papírem o tloušťce 100-300 μm [6]. Na ten může být dále nanesena vrstva:

- amorfního uhlíku ve formě nanočástic (nGDL [7], obrázek 2 a)),
- uhlíkových nanotrubiček ([8], obrázek 2 b)),
- nitridovaného uhlíku (CN_x [9], obrázek 2 c)),
- uhlíkových sazí ([10], obrázek 2 d)).

Tyto vrstvy poskytují velkou plochu povrchu. Katalyzátor se poté deponuje ve formě tenké vrstvy na tento substrát, takže velká specifická plocha substrátu zároveň zaručuje vyšší disperzi katalyzátoru. GDL by měla zároveň zajistit dostatečnou hydrataci membrány.

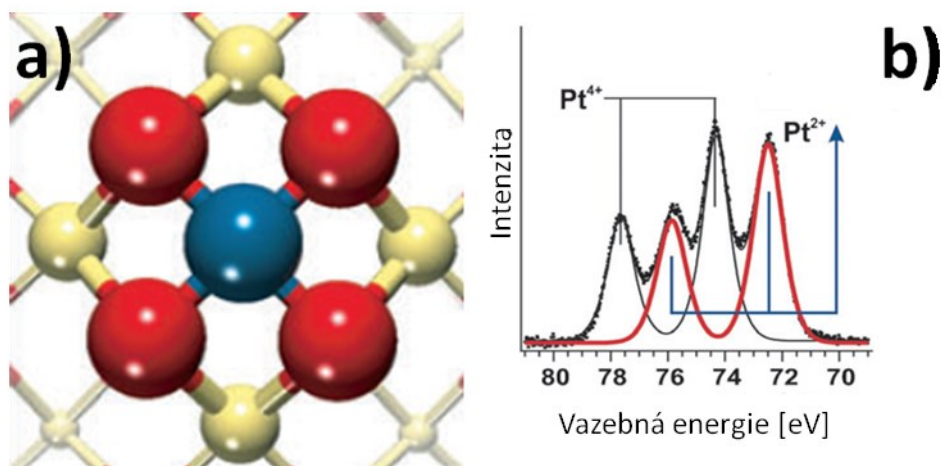


Obrázek 2: Vrstvy na bázi uhlíku: a) amorfní uhlík, b) uhlíkové nanotrubičky [8], c) CN_x, d) uhlíkové saze [10]

Katalyzátor jako látka, která umožňuje či urychluje chemickou reakci, může obsahovat řadu sloučenin nebo prvků, které kontrolují průběh chemické reakce za podmínek, kdy by jinak nebyla možná. Jejich složení závisí na procesu, který má být katalyzován. Většinou obsahuje katalyticky aktivní složku a nosič, na jehož povrchu je nanosená. Aby se dosáhlo co nejvyšší efektivity katalyzátoru, je důležité, aby katalyticky aktivní složka vykazovala co největší povrch, v ideálním případě aby se každý atom podílel na katalytické reakci [11]. Zde je důležité, aby atomy katalyticky aktivního materiálu byly dobře dispergovány po celém povrchu nosiče a jen minimum se jich nacházelo v jeho objemu, kde se nemohou účastnit katalytické reakce. Typicky tyto materiály tvoří takzvané "klastry", tedy nanočástice, proto je žádoucí, aby jejich velikost byla co nejmenší [1].

V tomto směru znamená velký pokrok použití oxidu ceru dopovaného platinou. Dle práce [1] atomově rozptýlená platina je ukotvena na fazetě CeO₂ mezi čtyřmi atomy

kyslíku ve formě iontu Pt^{2+} , jak je ukázáno na obrázku 3 a). V této podobě urychluje disociaci vodíku a zvyšuje tak vodíkovou kapacitu katalyzátoru [12]. Tato pozice se ukázala být díky vysoké adsorpční energii platiny stabilní vůči negativním vlivům jako sintrování - aglomerizaci platiny do podoby platinových nanočástic [1]. Ukázalo se, že v systému Pt-CeO_x připraveném magnetronovým naprašováním je platina zastoupena téměř výhradně v iontovém stavu Pt^{2+} a Pt^{4+} , jak ukazuje spektrum naměřené metodou fotoelektronové rentgenové spektroskopie (XPS) na obrázku 3 b). Platina ve formě Pt^{2+} se nachází na povrchu a Pt^{4+} se naopak vyskytuje v objemu. Pokud je platiny ve vrstvě více, než je pozic pro ionty Pt^{2+} , pak se platina ukládá v objemu a zároveň také vznikají kovové nanočástice [1], což je jev, který se může negativně projevit na výkonu palivového článku. To se například ukázalo v práci [7], výkon článku dosahuje maxima při určitém zastoupení platiny v katalyzátoru (konkrétně 2 $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$) a při vyšších hodnotách klesá.



Obrázek 3: a) Schéma ukotvení iontu platiny Pt^{2+} (modrý) mezi čtyřmi atomy kyslíku (červené) na fasetě {100} nanočástice oxidu ceru (běžový). b) XPS spektrum Pt 4f vrstvy Pt-CeO_x připravené magnetronovým naprašováním, převzato z [1].

Pro přípravu tenkých vrstev je výhodné použít magnetronové naprašování, které má dobře definované naprašovací parametry a je možné ho využít i u naprašování ve větším měřítku, tedy i pro průmyslové aplikace [13]. Změnou výkonu naprašování, úhlu mezi vzorkem a terčem, či tloušťkou nadeponované vrstvy se dá měnit porozita a celková funkčnost výsledného katalyzátoru. Vliv na průběh depozice má také atmosféra, ve které dochází k naprašování. Pokud naprašujeme oxid ceru (platí i pro oxid ceru s platinou) na substrát na bázi uhlíku, bylo ukázáno,

že přítomnost kyslíku (ideálně okolo 0,25% v argonové atmosféře) má příznivý vliv na poréznost vzorku a tedy i jeho celkový povrch [14]. Při naprašování dochází k simultánnímu odleptávání uhlíku kyslíkem na povrchu vzorku a depozici oxidu ceru. V první fázi depozice převažuje odleptávání uhlíku a tloušťka uhlíkové vrstvy se snižuje, ve druhé fázi se vytvoří nanočástice oxidu ceru, které jsou odolné vůči odleptávání. Ty pak slouží jako štít, uhlíkový substrát se pod nimi již neodleptává a začne převažovat depozice oxidu ceru, vrstva začíná růst. Při zvyšování parciálního tlaku kyslíku nad určitou hodnotu se míra poréznosti opět snižuje.

Magnetronové naprašování ve směsi argonu a kyslíku tedy výrazně zvyšuje poréznost a tím i velikost aktivního povrchu katalytické vrstvy. Existuje i další způsob, jak získat vrstvy s ještě větším povrchem, a to pokud na substrát deponujeme vrstvu nitridu uhlíku (CN_x), jako například v pracích [15-17]. Takovou vrstvu lze připravit pomocí reaktivního magnetronového naprašování uhlíku v dusíkové atmosféře. Vrstvy CN_x mají tu vlastnost, že se při depozici oxidu ceru odleptávají mnohem snáze a více, než uhlíkové substráty a to i v čisté argonové atmosféře [17]. Zde se pravděpodobně na odleptávání podílí sloučeniny kyslíku z terče oxidu ceru nebo ze zbytkové atmosféry v aparatuře (hlavně z H_2O), což na rozdíl od samotného uhlíku stačí k tvorbě výrazně poréznějšího prostředí. V kyslíkové atmosféře je tento jev ještě výraznější, ale opět platí, že po překročení určité hranice s rostoucí koncentrací kyslíku poréznost klesá.

Výše uvedené metody nám poskytují mocný nástroj při snaze připravit vrstvy s co největším povrchem, co nejefektivněji využít platinu a dosáhnout vysokého výkonu na gram platiny. V této práci se snažím pomocí systematické přípravy vzorků katalyzátorů na bázi Pt-CeO_x na uhlíkové substráty, které později používám jako anodu v palivovém článku, podrobněji zmapovat závislost jejich vlastností na několika parametrech přípravy, těmi jsou: koncentrace platiny, parciální tlak kyslíku v atmosféře při magnetronovém naprašování a použitý substrát.

Teoretická část

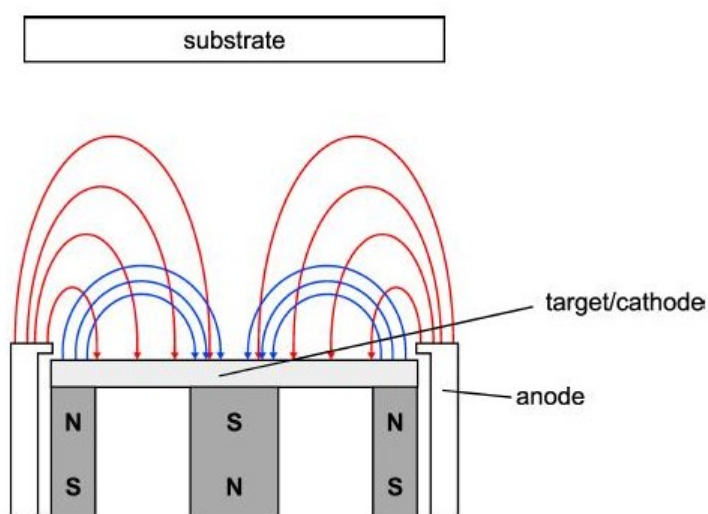
Principy používaných metod

Magnetronové (reaktivní a nereaktivní) naprašování

je jednou z mnoha metod přípravy vzorků v podobě tenkých vrstev. Vychází z principů diodového naprašování. Během běžného diodového naprašování je v doutnavém výboji pracovní plyn ionizován elektrony, které získávají dostatečnou energii díky elektrickému poli, které se vytváří mezi zápornou katodou (terčem) a kladnou anodou připojených ke stejnosměrnému zdroji napětí. Terč, který je zároveň katodou, je těmito kladnými ionty bombardován. V důsledku bombardu je terč postupně odprašován a odprašený materiál pak kondenzuje na substrátu, který je umístěn naproti terči. Diodové naprašování se vyznačuje několika nevýhodami:

- Potřebné napětí na elektrodách je vysoké (v řádech kV).
- Potřebný tlak pracovního plynu je vysoký (desítky Pa).
- Substrát je příliš zahříván elektrony s vysokou energií.
- Jako terč lze použít pouze vodivé materiály.
- Nízká depoziční rychlost.

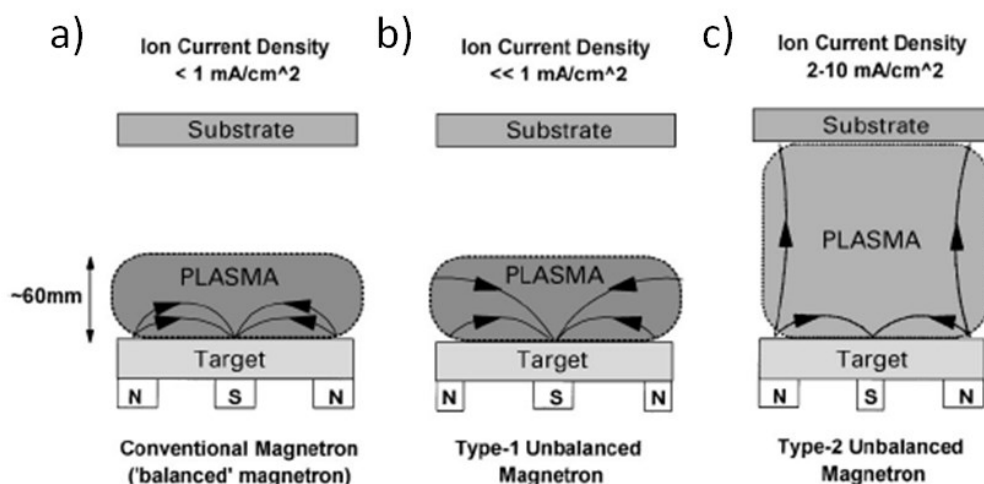
Tyto nevýhody eliminuje magnetronové naprašování. Schéma uspořádání magnetronu je na obrázku 4.



Obrázek 4: Schématický průřez magnetronu s rotační symetrií. Červeně jsou vyznačeny siločáry elektrického a modře magnetického pole, převzato z [18].

Přidané magnetické pole je generováno permanentními magnety umístěnými za terčem. Toto magnetické pole působí na elektrony Lorentzovou silou, která elektrony hýbe ve směru kolmém na směr jejich okamžité rychlosti. To má za následek výrazné prodloužení dráhy elektronu, čímž se podstatně zvýší pravděpodobnost ionizace pracovního plynu. To vede ke zvýšení depoziční rychlosti a také k tomu, že výboj lze udržet i při nižším tlaku (přibližně v řádu 10^{-1} Pa). Dále nám stačí přivést na elektrody napětí v řádu stovek voltů. Díky tomu je celý proces definovanější.

V první řadě lze magnetronové naprašování rozdělit podle rozložení magnetického pole. Na obrázku 5 a) je vidět příklad vyváženého magnetronového naprašování, kdy jsou všechny čáry magnetického pole uzavřeny nad terčem [19]. Plazma je v tomto případě situováno v blízkosti terče (nejhustší oblast plazmatu je přibližně do 60 mm od terče), takže pokud se substrát nachází v tomto regionu, je vzorek vystaven současnému bombardu ionty, což může výrazně ovlivnit strukturu a vlastnosti substrátu [19]. Naopak pokud je mimo tuto oblast, je depoziční rychlost nedostatečně malá. Depozici lze urychlit zvýšením napětí, to ale vede k tenzi v tenké vrstvě na substrátu a tudíž je obtížné naprášit spojitou vrstvu [20].



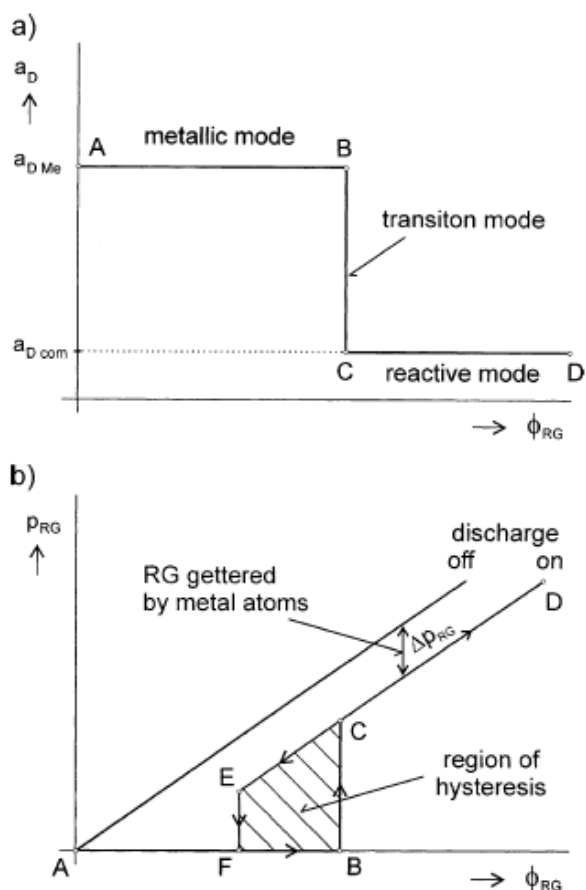
Obrázek 5: Znázornění a porovnání tří typů magnetronového naprašování. a) Konvenční vyvážené naprašování, b) a c) nevyvážené magnetronové naprašování typu 1, respektive typu 2, převzato z [19].

Jistou výhodou přináší nevyvážené magnetronové naprašování typu 2 (obrázek 5 c)). Zde nejsou všechny siločáry magnetického pole uzavřeny mezi centrálním a vnějšími póly, některé směřují směrem ke vzorku, v důsledku čehož se plazma také rozšíří

tímto směrem [19]. Zvyšuje se tak iontový tok na substrát a tím i účinek dopadu iontů na strukturu naprašované vrstvy. Nevyvážené magnetronové naprašování typu 1 se příliš nepoužívá, jelikož má podobnou nevýhodu jako konvenční vyvážené naprašování (obrázek 5 b)) [19].

Další vylepšení je možné použitím nevyváženého naprašování s uzavřeným polem v systému s více terči, které mají opačně orientované póly magnetického pole. Tyto terče mohou být umístěny v jedné rovině nebo v konfiguraci, kdy jsou naproti sobě, a mezi nimi je rotující substrát.

Jako procesní plyn se používají inertní plyny, hlavně argon. Pokud je v komoře přítomen pouze inertní plyn, jedná se o nereaktivní naprašování, kde dochází pouze k depozici odprašených atomů z terče. Pokud však do atmosféry přidáme reaktivní plyn jako například kyslík či dusík, bude plyn reagovat s odprašeným materiálem i se samotným terčem za vzniku sloučenin jako například oxidů či nitridů. Tento proces pak nazýváme reaktivní naprašování. V závislosti na množství reaktivního plynu můžeme reaktivní naprašování kovů rozdělit na tři módy: a) kovový, b) přechodový a c) reaktivní [21]. Při nízkých hodnotách toku reaktivního plynu do aparatury je veškerý reaktivní plyn spotřebován naprašujícím kovem. Depoziční rychlost se pak drží na původní vysoké hodnotě a tlak reaktivního plynu je v podstatě nulový, jak lze pozorovat na obrázcích 6 a) a b) (křivka A-B) [21]. Ke zlomu dochází v momentě, kdy se tok reaktivního plynu vyrovná getrační rychlosti kovu. Při dalším malém nárůstu toku reaktivního plynu se jeho tlak skokově zvýší a naopak depoziční rychlost se náhle sníží (křivka C-D na obrázku 6). To se děje v důsledku otrávení terče, tedy kvůli tvorbě vrstvy sloučeniny reaktantu a atomů terče na jeho povrchu. Při dalším zvyšování toku se tlak reaktivního plynu zvyšuje lineárně a depoziční rychlost zůstává přibližně konstantní [21]. Pokud začneme opět snižovat tok reaktivního plynu, je skok do kovového módu opožděn, neboť jeho tlak zůstává vysoký, dokud se z terče neodpraší otravující vrstva [21]. Až v momentě, kdy je čistý kov opět vystaven reaktantům a odprašován, tlak reaktivního plynu poklesne a depoziční rychlost se opět zvýší. Tato hystereze je však nežádoucí, neboť depozice je v blízkém okolí kritické hodnoty toku (bod B a C) nestabilní, avšak právě v této oblasti je výhodné naprašovat. Možností, jak se hystereze zbavit, může být například vysoká rychlost čerpání, nebo omezení toku reaktivního plynu na terč [21]. Je také vhodné zavést řízení procesu pomocí zpětné vazby.



Obrázek 6: Grafy závislosti depoziční rychlosti a) na tlaku b) na toku reaktivního plynu, převzato z [21].

Mezi další parametry magnetronového naprašování patří:

- Výkon výboje v magnetronu (má přímý vliv na depoziční rychlost i na stechiometrii deponované vrstvy) [22, 23].
- Parciální tlak pracovního plynu, případně i reaktivního plynu [20, 21].
- Předpětí na substrátu.
- Teplota substrátu (ovlivňuje mobilitu adsorbovaných atomů na jeho povrchu).

Dosud jsme řešili naprašování vrstev z vodivých terčů. Problém však nastává, pokud deponujeme nevodivý materiál, například některé oxidy kovů, pomocí stejnosměrného výboje. V tomto případě dochází k nabíjení terče, což samo o sobě ovlivňuje depozici. Navíc po překročení určité hranice může dojít k náhlému vybití terče ve formě obloukového výboje, což vede k vyražení menších kusů materiálu z povrchu terče, potažmo k poškození deponované vrstvy na substrátu.

Jednou z možností, jak deponovat nevodivý materiál, je využití reaktivního naprašování popsaného výše [21]. U toho však může po překročení přechodové oblasti dojít k otravě terče a k v podstatě stejné situaci jako u stejnosměrného výboje [24, 25].

Další variantou je naprašování v radiofrekvenčním výboji (RF) obvykle o frekvenci $f = 13,56$ MHz [18, 19]. Díky periodické změně polarity mezi anodou a katodou pohyblivější elektrony v jedné půlperiodě dopadají na terč, čímž na něm vyrovnávají náboj. Díky tomu, že jsou v plazmatu elektrony výrazně mobilnější než ionty, stačí kratší čas k tomu, aby se náboj na terči vyrovnal. Sinusovka v grafu závislosti napětí na čase je tak posunuta směrem dolů o určitou hodnotu U_{BLAS} , která je řízena zpětnou vazbou. Nevýhodou však může být relativně nižší depoziční rychlost (maximálně několik mikrometrů za hodinu) či komplexnost celého procesu [19].

Třetí možností je pulzní magnetronové naprašování. Při něm se využívá stejnosměrného pulzního výboje, při kterém s frekvencí 10-200 kHz skokově měníme napětí. To ze záporných hodnot měníme buď na zem (unipolární mód), nebo na opačnou polaritu (bipolární mód). Doba, kdy je na terči záporné napětí, je nastavena tak, aby nedošlo k obloukovému výboji. Díky tomu nedochází k poškození tenkých vrstev na substrátu a depoziční rychlost je navíc srovnatelná s těmi v případě kovových terčů (řádově desítky mikrometrů za hodinu) [19, 26, 27].

Při vhodné volbě pracovních parametrů představuje magnetronové naprašování v stejnosměrném a střídavém režimu mocný nástroj k depozici jakéhokoli materiálu či jejich kombinace, čímž je předurčen velký aplikační potenciál této metody.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

U optických mikroskopů nás v možném zvětšení limituje vlnová délka světla. Principiálně není možné pozorovat objekty menší jak polovina vlnové délky viditelného světla, tedy několik stovek nanometrů. Maximální v principu možné zvětšení u optických mikroskopů je tak 2000x. Proto pokud chceme dosáhnout většího zvětšení, je třeba pozorovat vzorek pomocí něčeho jiného s menší vlnovou délkou. Kvantová teorie ukazuje, že vlnové vlastnosti mohou vykazovat i částice, např. elektrony.

Dle De Broglieho rovnice je vlnová délka elektronu rovna

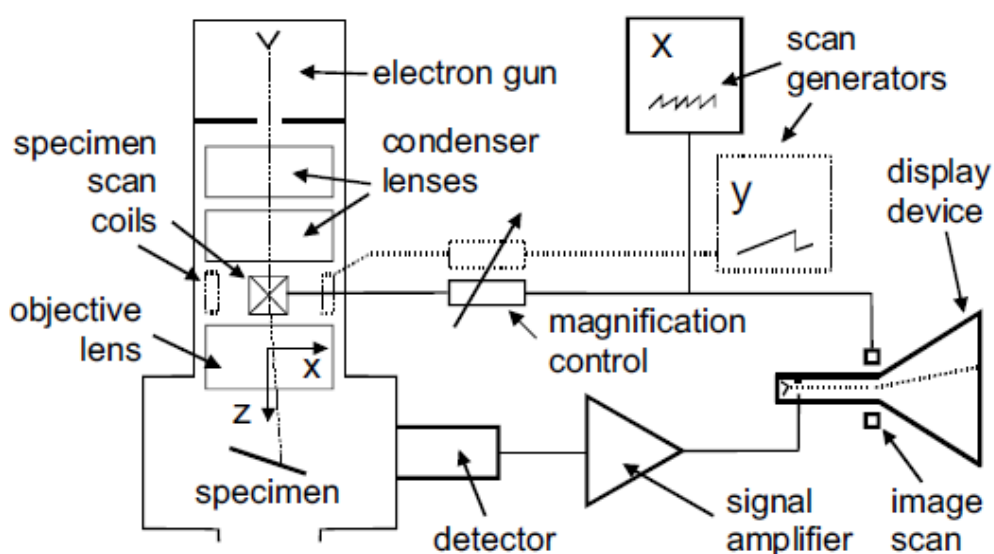
$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (3)$$

kde λ je vlnová délka, h Planckova konstanta, m hmotnost částice a v její rychlost. V elektronovém mikroskopu urychlujeme elektrony pomocí napětí a pro jeho vlnovou délku poté platí přibližný vztah

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}, \quad (4)$$

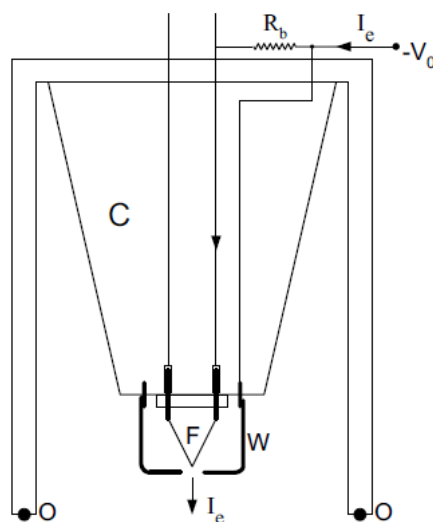
kde U je urychlovací napětí a e náboj elektronu. Jak je vidět, vlnová délka elektronů je pak velmi malá a proto lze pomocí nich pozorovat výrazně menší objekty (řádově jednotky až stovky nanometrů), než je tomu v případě optického mikroskopu. Výsledné zvětšení je pak dané konstrukcí mikroskopu a použitým zobrazovacím módem.

Schéma elektronového mikroskopu je zobrazeno na obrázku 7. Z elektronového děla elektrony prolétávají soustavou elektromagnetických čoček, které mají na starost fokusaci a vychylování paprsku. Dále elektronový svazek dopadá na vzorek, se kterým interaguje za vzniku signálu, který poté detekujeme pomocí detektoru, zesílíme a zpracováváme v počítači, který nám vytvoří výsledný obraz [28].



Obrázek 7: Schéma elektronového mikroskopu, převzato z [28].

Schéma elektronového děla je na obrázku 8. Jako zdroj elektronů se u elektronového děla nejčastěji používá žhavená katoda nebo Schottkyho katoda. U žhavené katody je zdrojem elektronů žhavené wolframové vlákno ve tvaru V (F na obrázku 8). Hrot je žhaven přibližně na teplotu 2700 K a je na něj přivedeno záporné napětí, aby byly elektrony, které jsou emitovány z vlákna díky termoemisi, odpuzovány směrem od hrotu [28]. Wolfram patří mezi nepoužívanější materiály jako zdroje elektronů kvůli své chemické stabilitě, vysoké teplotě tání a také z důvodu, že je vodivý a lze ho tak žhavit stejnosměrným proudem [28]. U Schottkyho katody se využívá Schottkyho efektu. Pokud přiložíme elektrostatické pole k hrotu, sníží se potenciálová bariéra, kterou elektrony musí překonat a elektrony opouští hrot již při nižší teplotě. K hrotu z vlákna se navíc přikládá špičatý krystal wolframu pokrytý oxidem zirkonu, čímž se dále sníží výstupní práce [28]. Teplota, při které již dochází k termoemisi je pak přibližně 1800 K. Wehneltův válec (W na obrázku 8) je na napětí ještě více záporném, než je katoda. Díky tomu elektrony opouští hrot pouze z blízkého okolí jeho špičky. Emitované elektrony jsou dále urychlovány směrem k anodě, která má tvar disku s otvorem uprostřed. Anodou projde přibližně 1 % emitovaných elektronů. Výslednou energii elektronů ovládáme napětím mezi anodou a katodou. V případě skenovacího elektronového mikroskopu to bývá 1-30 kV. Elektronové dělo vyžaduje vyšší vakuum než komora se vzorkem, konkrétně přibližně 10^{-5} Pa [28].



Obrázek 8: Schéma elektronového děla, převzato z [28].

Elektrony se dále dostávají do soustavy elektromagnetických čoček. Jako první procházejí kondenzorovou čočkou, která má za úkol co nejvíce zmenšit stopu svazku. Jedná se o silnou magnetickou čočku s velmi malou ohniskovou vzdáleností (asi 2 mm). Poskytuje zmenšený obraz, zvětšení je přibližně 1/100 [28].

Dále svazek projde další magnetickou kondenzorovou čočkou, která je tentokrát slabá a poskytuje zvětšení přibližně 1. Ohnisková vzdálenost je v tomto případě několik centimetrů. Funkce této čočky je centrovat elektronový svazek a měnit osvětlení vzorku pomocí kruhové aperturní clony, která je její součástí a pomocí které také můžeme ovlivnit maximální úhel, o jaký se procházející elektrony odchýlí od optické osy. Za těmito kondenzorovými čočkami se nachází skenovací cívký, pomocí kterých skenujeme vzorek v rovině kolmé k dopadu. Díky pilovitým signálům cívký vychylují elektrony s určitou frekvencí [28]. Cívka odpovědná za sken ve směru osy x generuje signál o větší frekvenci, než cívka skenující ve směru y. Tímto způsobem jsme pak schopni skenovat celý vzorek řádek po řádku.

Poslední čočkou je objektiv, což je silná čočka s malou ohniskovou vzdáleností. Objektiv zaostřuje paprsek na vzorek a na něm závisí velikost stopy dopadajícího svazku.

Co se týče optických vad, u elektromagnetických čoček se potýkáme se stejnými vadami jako u optických mikroskopů, což jsou: Sférická aberace, chromatická aberace a osový astigmatismus [28].

Sférická aberace je vada, kdy jsou elektrony procházející čočkou dále od optické osy fokusovány do jiného místa než ty, které jsou blíže ose. Bod se nám pak zobrazí jako kruh. Kompenzovat sférickou aberaci lze pomocí slabých multipólových čoček, používají se 4-, 6- a 8-pólové čočky a jejich kombinace [28].

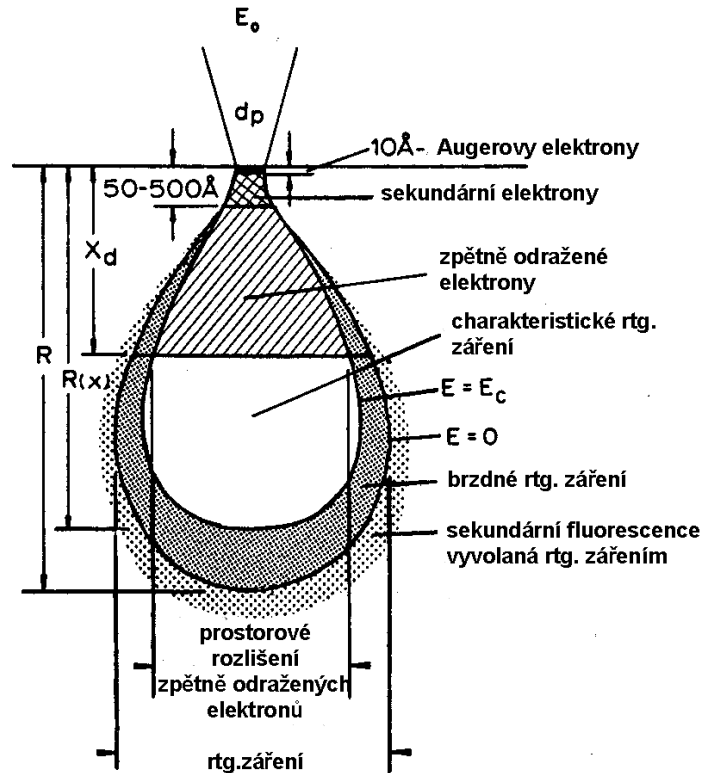
U chromatické aberace jsou zase fokusovány do jiného místa elektrony s různou energií. Jelikož nikdy nemáme přesně monochromatický svazek elektronů, je i toto častá vada. Bod se opět zobrazí jako kruh. Jednou z možností, jak se zbavit tohoto jevu, je použít monochromátory, což jsou v praxi většinou energetické filtry [28].

Konečně osový astigmatismus je způsoben tím, že čočky nevytváří dokonale osově symetrické pole. Bod se pak zobrazí jako elipsa. K eliminaci tohoto jevu se používají takzvané stigmátory, slabé kvadrupólové čočky [28].

Po dopadu na vzorek elektron se svým okolím interaguje několika způsoby. Můžeme si je rozdělit na elastické a neelastické srážky, kdy při elastických srážkách elektron neztrácí energii a u neelastických ano. Elektron, který se pružně odrazí od jádra atomu vzorku pod úhlem větším než 90° , detekujeme jako zpětně odražený elektron (back-scattered electron – BSE). Pokud elektron interaguje se vzorkem neelasticky, ztrácí většinu své energie a většinou je pohlcen v látce. Při této interakci může nastat několik jevů. Může vyrazit sekundární elektron (SE) z atomu vzorku. Dále pokud dojde k vyrazení elektronu z vnitřní slupky atomu, dochází poté k deexcitaci (zaplnění vzniklé díry elektronem z vyšší slupky) a zároveň k vyzáření elektromagnetického kvanta o energii odpovídající energii přechodu deexcitujícího elektronu. Elektromagnetické kvantum je v oblasti rentgenového záření a jeho detekcí získáváme charakteristickou informaci o materiálu vzorku. Metoda, která s tímto zářením pracuje, se nazývá energeticky disperzní rentgenovská spektroskopie (EDX) [28]. Místo vyzáření elektromagnetického kvanta může být energie uvolněná přechodem elektronu z vyšší na nižší slupku předána jinému elektronu z vyšší slupky, který tak dostane dostatek energie k uvolnění z atomu. Tento proces se nazývá Augerův jev a uvolněné elektrony Augerovy elektrony [28].

Na obrázku 9 je znázorněn excitační objem, což je objem v látce, ve kterém dochází k většině interakcí a tvorbě signálu. Excitační objem s vyšší energií elektronů roste a naopak se vzrůstajícím atomovým číslem prvků ve vzorku klesá. Jak můžeme z obrázku 9 vypožorovat, excitační objem, ze kterého vycházejí sekundární elektrony, je mnohem menší, než ten ze kterého vycházejí zpětně odražené elektrony. Logicky tak ze signálu SE dostáváme obraz s lepším rozlišením [29].

Další rozdíl mezi detekcí BSE a SE spočívá v tom, jakou informaci nese intenzita získaného signálu. Intenzita signálu zpětně odražených elektronů je závislá na atomovém čísle atomů substrátu. Čím těžší je prvek, tím je větší pravděpodobnost elastického odrazu elektronu [29]. Závislost intenzity BSE na atomovém čísle je pro nižší hodnoty přibližně lineární a tudíž získáváme dobrý materiálový kontrast. Pro vyšší hodnoty však kontrast mezi blízkými atomovými čísly není tak výrazný [29].

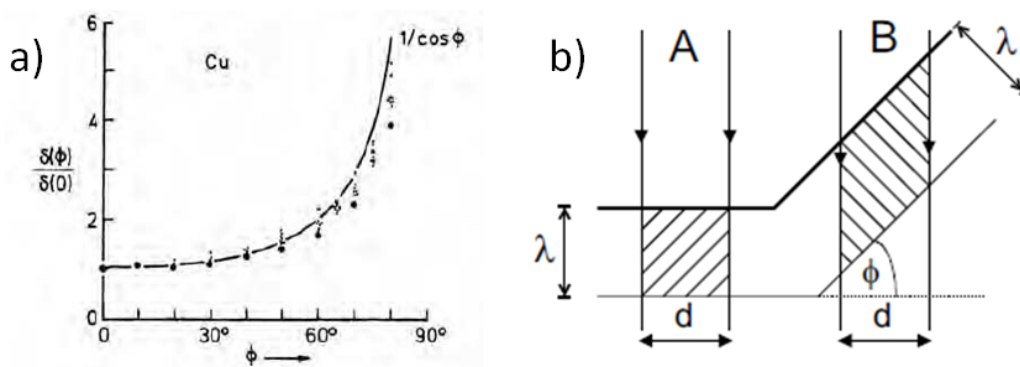


Obrázek 9: Excitační objem, převzato z [29].

U sekundárních elektronů na druhou stranu získáváme informaci o topografii povrchu substrátu. Výtěžek sekundárních elektronů δ (počet generovaných sekundárních elektronů na jeden primární elektron) je totiž závislý na úhlu Φ , pod kterým dopadají primární elektrony na vzorek [29]. Platí vztah

$$\delta(\Phi) = \frac{\delta(0)}{\cos \Phi} \quad (5)$$

Experimentální ověření vztahu (5) je na obrázku 10 a). Tento jev si můžeme demonstrovat na obrázku 10 b). Vyšrafované pole značí objem, ze kterého vylétávají sekundární elektrony. Při kolmém dopadu paprsku na vzorek v oblasti A je excitační objem SE menší, než v případě dopadu pod úhlem (oblast B). Obecně se nám tedy místa natočená kolmo k dopadajícímu svazku jeví jako temnější než oblasti natočené pod různým úhlem [29].

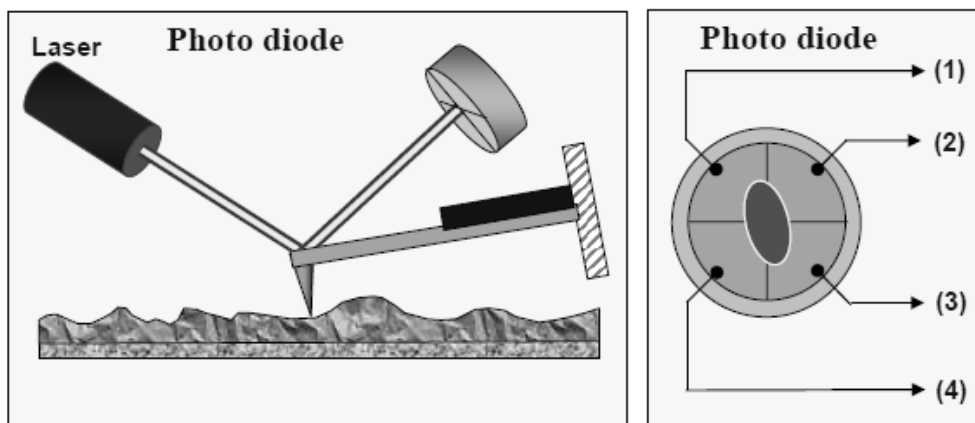


Obrázek 10: a) Závislost výtěžku SE na úhlu dopadu primárního svazku. b) Ilustrace tvorby topografické informace. Převzato z [28].

V praxi navíc bývá detektor SE umístěn z jedné strany držáku na vzorky. Tím pádem je větší pravděpodobnost, že se k němu dostanou sekundární elektrony z míst, která jsou k němu nakloněná, čímž dochází ke stínování a topografický kontrast je výraznější [29].

Mikroskopie atomárních sil (AFM)

je mikroskopická technika podobná tunelové mikroskopii, avšak zde k detekci neslouží tunelový proud, ale meziatomární síly mezi atomy hrotu a substrátu. Velikou výhodou AFM je, že umí zobrazovat také nevodivé vzorky a navíc nevyžaduje vakuum. Je možné pozorovat také vzorky v kapalném prostředí, čehož využívají především biologové při pozorování biologických preparátů ve fyziologickém roztoku [30]. Pro AFM je důležitý hrot, který by měl být co nejostřejší. Tento hrot je připevněn na raménko neboli kantilévru, na kterém je dále soustava fotodiód, pomocí kterých se s využitím laseru měří ohyb raménka (obrázek 11). Při měření hrot skenuje námi vybranou oblast. Nevýhodou může být, že tato oblast je relativně malá (od nanometrů až maximálně po několik desítek mikrometrů v jednom směru) [30].

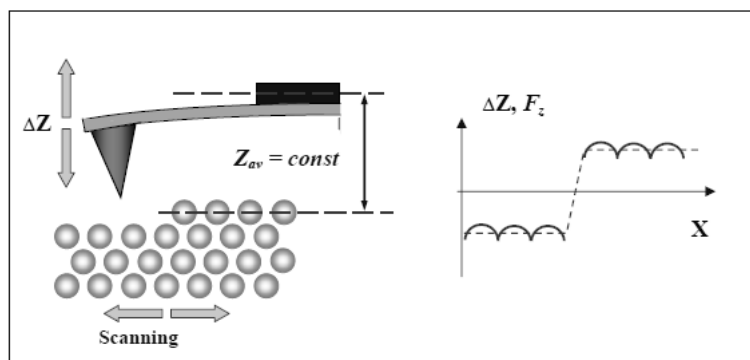


Obrázek 11: Schéma optického systému pro detekci ohybu kantilévru, převzato z [30].

Mikroskop můžeme provozovat ve dvou modech – kontaktním a bezkontaktním [30, 31]. Během kontaktního módu se ohýbá raménko s hrotem v důsledku působení atomárních sil, proto v tomto případě většinou volíme raménko s nižší tuhostí, aby tato metoda byla citlivější. Kontaktní mód má dále dvě varianty. Při jedné udržujeme konstantní výšku hrotu (obrázek 12) a sledujeme ohnutí raménka, které se ohýbá v souladu s Hookovým zákonem:

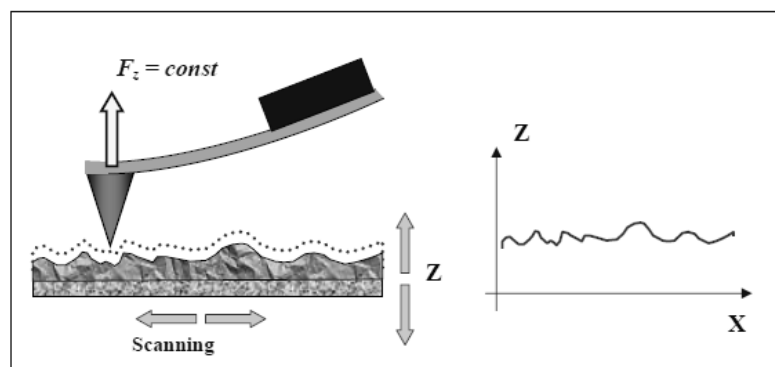
$$F = kx, \quad (6)$$

kde F je síla působící na raménko, k je konstanta vyjadřující tuhost kantilévru a x je jeho prohnutí. Ohnutí raménka nám tak dává informaci o prostorovém rozložení interakční síly. Tato varianta se nazývá mód konstantní výšky [30].



Obrázek 12: Ilustrace kontaktního módu konstantní výšky, převzato z [30].

Druhou možností je mód konstantní síly (obrázek 13), kdy pomocí zpětné vazby udržujeme konstantní ohnutí raménka a tedy i sílu působící mezi hrotem a vzorkem. Hrot se díky zpětné vazbě oddálí či přiblíží ke vzorku tak, aby bylo raménko stále stejně ohnuté [30]. Změna vzdálenosti vzorku a hrotu Δz nám tedy přímo poskytuje informaci o topografii substrátu.



Obrázek 13: Ilustrace kontaktního módu konstantní síly, převzato z [30].

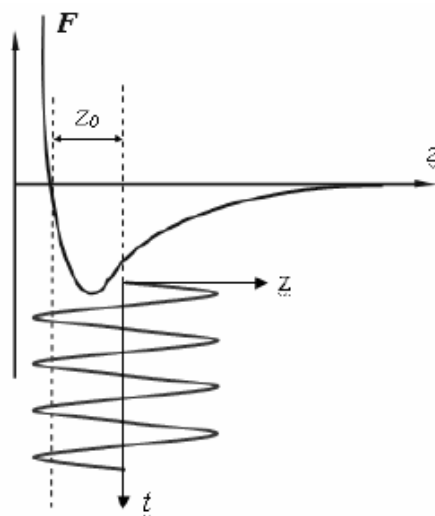
Pokud však v kontaktním módu zkoumáme substrát s vyšší hrubostí, reálně nám hrozí poškození vzorku i hrotu. U takovýchto vzorků je proto výhodnější zvolit bezkontaktní mód. Zde na sebe hrot a vzorek působí především Van der Waalsovými silami a nedochází tak k přímému mechanickému kontaktu. V bezkontaktním režimu se raménko rozkmitá s nízkou amplitudou, přibližně 1 nm. Po přiblížení hrotu ke vzorku se měří posun rezonanční frekvence raménka s hrotem a dochází k fázovému posunu $\Delta\varphi$ nuceného kmitání, který je úměrný gradientu síly F_z' interakce mezi hrotem a vzorkem dle vztahu

$$\Delta\varphi \cong \frac{QF_z'}{k}, \quad (7)$$

kde Q je faktor kvality systému a k konstanta pružnosti. Tohoto jevu se využívá k získání kontrastního obrazu AFM [30].

Bezkontaktní mód vyžaduje vysokou citlivost a stabilitu, kterou jsme ne vždy schopni zaručit. Proto se využívá jiné modifikace bezkontaktního módu, takzvaného tapping módu, který je využíván častěji [31]. Zde je raménko rozkmitáno na frekvenci blízkou rezonanční frekvence s amplitudou vyšší, než tomu bylo u bezkontaktního režimu, konkrétně 10-100 nm. Hrot se při nižších poloze během

kmitu dostává do kontaktu s povrchem vzorku, dostává se tedy do oblasti odpudivé síly v diagramu závislosti síly na vzdálenosti od vzorku na obrázku 14 [30].



Obrázek 14: Diagram závislosti síly na vzdálenosti dvou interagujících objektů, vyznačen je také časový průběh nucených kmitů hrotu, převzato z [30].

Během skenování vzorku se pak zaznamenávají změny amplitudy a fáze kmitání raménka. Změna amplitudy nám pak dává topografický obraz a zároveň s tím získáváme obraz fázového posunu [30].

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

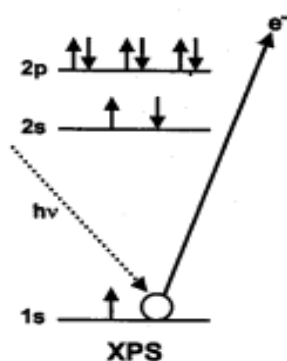
je povrchově citlivá spektroskopická metoda, pomocí které můžeme určit složení vzorku na jeho povrchu a několik nanometrů pod ním. Zabýváme se zde jevem fotoemise, kdy je vyražen elektron z nejnižších energetických hladin v důsledku absorbování energie $h\nu$ dopadajícího rentgenového záření, kde h je Planckova konstanta a ν frekvence záření [32]. Energie emitovaných fotoelektronů je analyzována analyzátozem. Výsledná informace je pak obsažena v grafu závislosti intenzity (většinou jako počet detekovaných elektronů o dané energii) na energii fotoelektronů. Měříme tedy kinetickou energii elektronů, ze které, pokud známe energii dopadajícího záření, můžeme zjistit vazebnou energii dle vztahu (8), která je charakteristická pro danou látku, ze které elektron vyletěl:

$$E_b = h\nu - E_k - W, \quad (8)$$

kde E_b a E_k jsou vazebná, respektive kinetická energie elektronu a W je výstupní práce vzorku. Emitovaný elektron je ještě urychlen či brzděn kontaktním rozdílem potenciálů vzorku W a spektrometru W_s . Rovnice pak nabývá tvaru

$$E_b = h\nu - E_k - W_s, \quad (9)$$

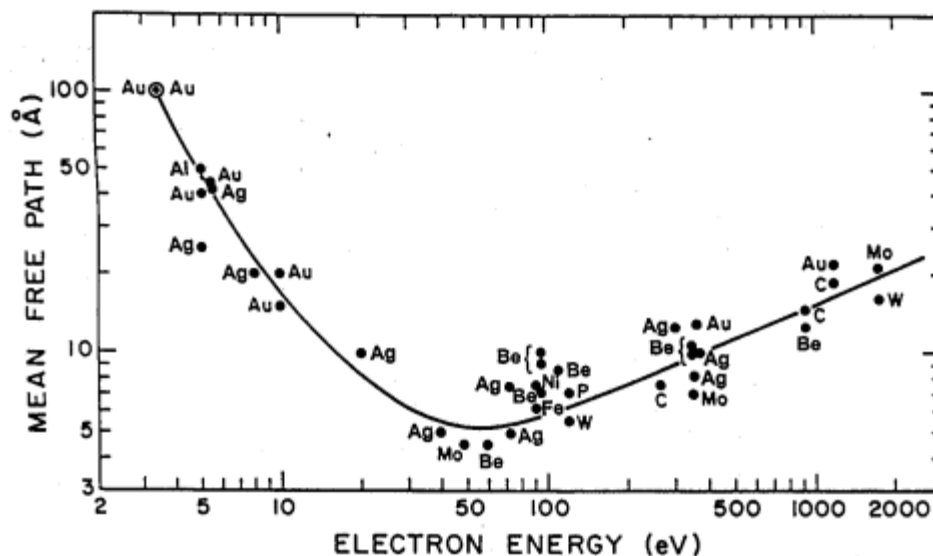
kde už všechny veličiny na pravé straně známe nebo měříme a je proto snadné dopočítat vazebnou energii fotoelektronů [33]. Schéma fotoelektrického jevu je na obrázku 15.



Obrázek 15: Schéma fotoelektrického jevu, převzato z [33].

Výsledné spektrum nám tedy dává informaci elektronové struktury zkoumaného prvku/prvků. Porovnáním změřených hodnot vazebných energií s tabelovanými hodnotami pak lze určit složení zkoumané látky. K charakteristickým píkům spektra přispívají elektrony, které do analyzátoru došly bez ztráty energie. Elektrony, které prodělaly neelastické ztráty, pak přispívají k pozadí spektra [32]. V důsledku zaplnění díry po vyraženém elektronu dochází buď k rentgenové fluorescenci, nebo k excitaci Augerova elektronu, který pak také může přispívat k charakteristické části měřeného spektra [33].

XPS je velice povrchová metoda. Z obrázku 16 lze vyčíst, že střední volná dráha elektronů pro energie, se kterými pracuje XPS, bývá v řádech maximálně několika nanometrů [33]. Informační hloubka je tedy také v řádech nanometrů [34].



Obrázek 16: Střední volná dráha elektronů v pevné látce, převzato z [33].

XPS vyžaduje ultravysokovakuové podmínky (UHV - Ultra High Vacuum 1×10^{-6} - 10^{-8} Pa), aby střední volná dráha elektronu byla dostatečně velká a elektron se beze srážky dostal k analyzátoru [33]. Dále zdroj rentgenového záření vyžaduje obdobně nízký tlak, aby nedošlo k jeho poškození [32]. A v neposlední řadě chceme také zamezit kontaminaci povrchu, ke které by při vyšších tlacích docházelo v neúnosné míře. Například při tlaku 1×10^{-5} Pa adsorbuje na povrchu vzorku jedna monovrstva z okolní atmosféry za cca 10 vteřin, kdežto při tlaku 1×10^{-7} Pa je to již 1000 vteřin nebo-li necelých 17 minut [33]. Takto nízkých tlaků můžeme docílit například pomocí turbomolekulární vývěvy za podpory titanové sublimační vývěvy. Komoru je zároveň nutné "vypéct", tedy zahřát na dostatečně vysokou teplotu (100-160 °C), abychom se zbavili vrstev adsorbovaných na stěny aparatury [32].

Rentgenové záření generujeme bombardováním anody z vhodného materiálu vysokoenergetickými elektrony, obvykle emitovanými z wolframového vlákna, které je zahříváno procházejícím elektrickým proudem [32]. Při výběru materiálu anody je důležité, aby vzniklé rentgenové záření mělo energii dostatečnou k excitaci elektronů z vnitřních elektronových slupek většiny prvků, a zároveň, aby přirozená energetická šířka tohoto záření nebyla příliš velká (ideálně do 1 eV) [33]. Mezi nejpoužívanější zdroje tak patří anoda z hořčíku (přechod K_{α} , $h\nu = 1253,6$ eV, šířka čáry FWHM = 0,7 eV) či z hliníku (K_{α} , $h\nu = 1486,6$ eV, FWHM = 0,85 eV). Zúžit energetický rozptyl záření lze pomocí monochromátoru, který využívá principu

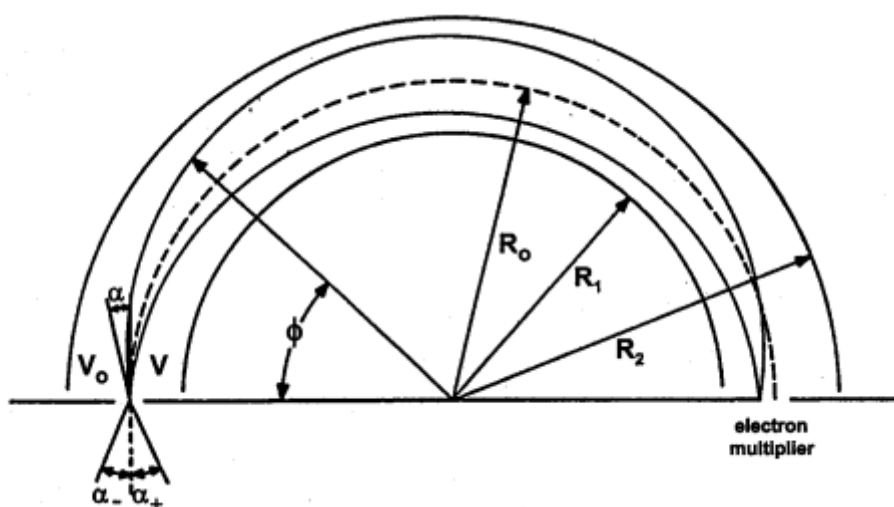
difrakce na krystalické mřížce [32]. Například čáru Al K_{α} lze zúžit z 0,85 eV na 0,25 eV [32]. Zároveň se díky monochromátoru odstíní brzdné záření anody. Ve výsledku pak dostaneme užší píky a nižší pozadí. Na druhé straně, pokud pozorujeme nevodivý vzorek, tak čím více monochromatické záření máme, tím více dochází k jeho nabíjení, jelikož se snižuje počet nízkoenergetických elektronů v okolí vzorku, které by náboj vyrovnaly. K eliminaci tohoto jevu se používá další zdroj nízkoenergetických elektronů (<5 eV), které vzorek rovnoměrně nabíjí na nám známý náboj [32]. Nabíjením způsobený posun píků se pak vyrovnává při pozdějším zpracování dat.

Dále díky faktu, že vysoké napětí je přiváděno na anodu, kdežto žhavené vlákno – katoda je na zemi, můžeme mít v zařízení dvě anody a tedy i dva zdroje rtg. záření o různé frekvenci. Výhoda takového uspořádání tkví hlavně v možnosti rozlišení Augerových píků, kdy je kinetická energie Augerových elektronů stejná pro obě dopadající rtg záření. Vazebné energie jsou proto vzájemně posunuté a je snadné Augerovy píky rozlišit od ostatních.

Abychom byli schopni rozlišit a dekonvoluovat píky jednotlivých oxidačních stavů prvků, je nutné zajistit dostatečné rozlišení. Dále by rozlišení mělo být konstantní přes všechny přechody [33]. Rozlišovací schopnost analyzátorů by tedy měla být dostatečně vysoká. Jako analyzátoři se u XPS využívají hlavně dva typy: válcový zrcadlový analyzátor (CMA), nebo hemisférický analyzátor (HSA). CMA se používá, pokud nepotřebujeme největší rozlišení a pokud nás zajímají fotoelektrony vycházející pouze z malé oblasti (o průměru menším než 1 mm) [32]. Obecně se CMA využívá hlavně pro Augerovu elektronovou spektroskopii (AES). Pro XPS se v současné době používá hlavně hemisférický analyzátor. Jeho schéma je uvedeno na obrázku 17. Skládá se ze dvou koncentrických hemisférických elektrod, mezi kterými elektrony procházejí. Negativní napětí je opět přiváděno na vnější hemisféru [32]. Elektrony, které jsou před analyzátořem bržděny, vlétávají do analyzátoru kolmo na vstup, tudíž na detektor se dostanou pouze elektrony s energií danou vztahem

$$E = e\Delta V \left(\frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right), \quad (10)$$

kde e je elektrický náboj jednoho elektronu, ΔV je rozdíl potenciálů na hemisférách a R_1 a R_2 jsou poloměry vnitřní a vnější hemisféry [32]. Logicky tedy elektrony, které mají nižší energii, mají také menší radius (R_1 na obrázku 17) a naopak elektrony s vyšší energií proletí s radiem vyšším (R_2). Je proto možné do výstupní roviny umístit více detektorů, které zároveň detekují částice o různých energiích. Citlivost detektoru lze zvýšit zvýšením vstupního signálu, čehož se docílí díky elektronovému násobiči [32]. HSA funguje zároveň jako čočka, takže se elektrony se středním radiem (R_0) také dostanou k detektoru, i když vletly do analyzátoru pod úhlem. HSA se používá ve dvou módech, mód s konstantní energií analyzátoru (CAE) a mód s konstantním zpomalovacím poměrem (CRR) [32]. U CAE módu elektrony procházející analyzátozem zpomalíme či urychlíme na námi zvolenou hodnotu (průchozí energie) a skenujeme pak napětí na hemisférách. U CRR módu jsou elektrony zpomaleny na určitý zlomek své původní kinetické energie a opět skenujeme napětí na hemisférách. Platí, že při CRR módu se rozlišení i transmise analyzátoru mění v závislosti na energii, kdežto při CAE módu jsou konstantní. Proto je CAE mód preferovaný, pokud chceme provádět kvantitativní analýzu spektra. Pro další zlepšení rozlišení se používají čočky umístěné mezi vzorek a vstup do analyzátoru. Díky nim můžeme analyzátor umístit dále od vzorku, dále maximalizují úhel, ze kterého odebíráme elektrony, zpomalují elektrony před vstupem do analyzátoru a lze s nimi nastavit přesně plocha vzorku, ze které odebíráme signál [32].



Obrázek 17: Schéma hemisférického analyzátoru, převzato z [33].

Výsledný signál zobrazujeme ve formě spektra, tedy jako závislost intenzity na kinetické/vazebné energie elektronů. Ve spektru můžeme najít signál derivovaný z různých hladin jednoho atomu. To nám také pomáhá při kvalitativní analýze spektra, kdy porovnáváme získaná data s tabelovanými hodnotami a určujeme, jaké prvky se ve zkoumaném vzorku nachází. Jednotlivé píky jsou pak označeny podle toho, z jaké hladiny příslušné elektrony vycházejí. Píky bývají značeny nl_j , kde n je hlavní kvantové číslo, někdy se místo něj používají písmena K, L, M, ..., která přísluší hladinám 1, 2, 3, ..., tato notace se používá hlavně u popisu rentgenového záření [32]. l je vedlejší kvantové číslo charakterizující orbitální moment hybnosti elektronu, opět se místo čísel 0, 1, 2, 3 používá ve stejném pořadí označení s, p, d, f. Píky, které přísluší elektronům pocházející z hladin s vedlejším kvantovým číslem větším než 0 (p, d a dále), detekujeme většinou ve formě dubletů (jsou rozděleny na dva píky). Příčinou toho je interakce se spinovým momentem hybnosti. Každý elektron má hodnotu spinu 1/2, nebo -1/2. Tyto dva momenty hybnosti se sčítají vektorově, takže veličina j z označení nl_j je dána vztahem

$$j = |l + s|. \quad (11)$$

Například elektron z hladiny p může mít hodnotu j 1/2, nebo 3/2. Relativní intenzita jednotlivých píků v dubletu je dána degenerací jednotlivých hladin, která má hodnotu $(2j+1)$ [32]. Například pro dublet platiny $4f_{5/2}$ a $4f_{7/2}$ je intenzita jeho píků v poměru 3:4. Energetická vzdálenost píků dubletu roste s atomovým číslem a klesá s vyšším hlavním a vedlejším kvantovým číslem. Proto se některé dublety mohou jevit jako jeden pík, jelikož jejich rozdělení je menší než šířka píku [32].

Polohu píku ovlivňuje také chemická vazba, ve které se nachází příslušný atom. V první řadě polohu ovlivňuje náboj, který atom má před fotoemisí, tedy kolik elektronů odevzdal či přijal v rámci chemické vazby. Platí, že čím je více vazeb s elektronegativním prvkem, tím větší je pozitivní chemický posuv píku, který má převážně hodnotu 1-3 eV [32]. Dále mají na polohu píku vliv jevy jako relaxace atomu do stabilního výsledného stavu nebo polarizace okolních iontů. U většiny kovů jsou chemické posuvy v pozitivním směru, výjimkou je cer, u kterého mezi stavem Ce a CeO₂ dochází k negativnímu posuvu přibližně 2 eV [32].

Pokud chceme provést kvantitativní analýzu spektra, je nutné zjistit vztah mezi intenzitou píku a koncentrací příslušného atomu. Ve zjednodušeném případě může

intenzita fotoelektronového píku I záviset na toku fotonů J , koncentraci příslušných atomů ve vzorku ρ a účinném průřezu fotoelektronového jevu σ následujícím vztahem

$$I = J\rho\sigma K\lambda, \quad (12)$$

kde λ je délka útlumu elektronu a K charakterizuje vlastnosti spektrometru, jako je například jeho transmise [32]. Avšak přímá kvantitativní analýza podle tohoto vztahu je téměř nemožná, neboť zejména veličinu K je velice obtížné určit. Proto se využívá experimentálně zjištěných citlivostních faktorů F , které zahrnují veličiny σ , K i λ . Výsledná atomární koncentrace prvku s indexem A je pak dána vztahem

$$[A] \% = \left(\frac{I_A}{F_A} \right) \cdot 100\% , \quad (13)$$

kde suma jde přes všechny detekované prvky [32]. Vzorec (13) předpokládá, že vzorek je homogenní v celém zkoumaném objemu metodou XPS.

Citlivostní faktor také závisí na úhlu γ , který svírá analyzátor s dopadajícím rentgenovým zářením. Pokud použijeme Hartree-Fock-Slaterovu aproximaci, která předpokládá, že v počátečním stavu se elektronu nachází v centrálním poli, dostaneme se k výrazu, který zohledňuje výše zmíněný úhel γ :

$$F' = \frac{F}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(h\nu)P_2(\cos \gamma)], \quad (14)$$

kde F' je nový citlivostní faktor, β_{nl} je parametr asymetrie podslupky nl závislý na energii a $P_2(\cos \gamma) = \frac{1}{2}(3\cos^2\gamma - 1)$ [35]. Parametr β_{nl} je dohledatelný v tabulkách.

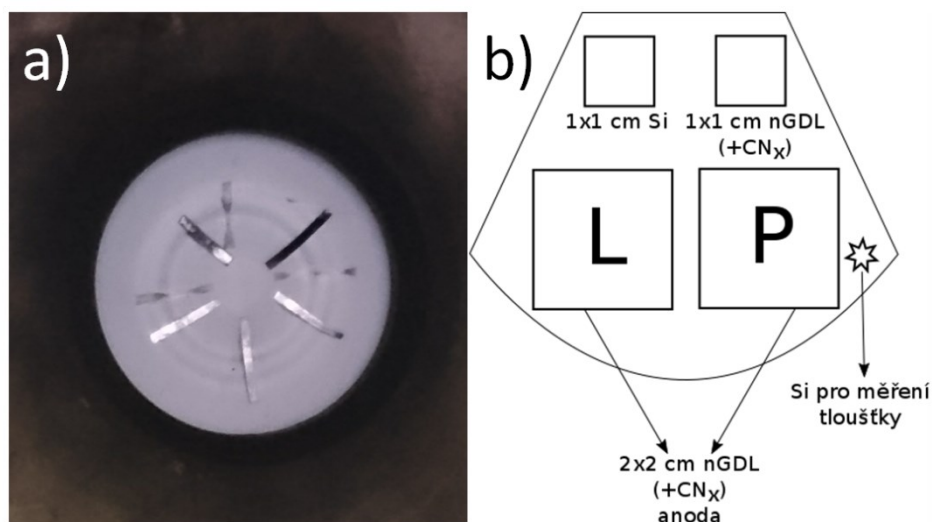
Výsledky a diskuze

Příprava vzorků

V rámci diplomové práce jsem připravoval katalytické vrstvy pro anodu palivového článku s protonově vodivou membránou (PEMFC). Jako substrát pro depozici katalytických vrstev jsem používal vrstvu nGDL od výrobce SGL Technologies GmbH, typ Sigracet GDL 29 BC (podrobné vlastnosti lze nalézt v [1] na straně 4). Jedná se o plynově difuzní vrstvu vyráběnou speciálně pro PEMFC, jejíž základ tvoří uhlíková vlákna, na které je nanесena vrstva amorfního uhlíku zaručující vysokou poréznost (viz obrázek 2 a)).

V případě poloviny vzorků jsem na nGDL nejdříve naprášil vrstvou CN_x (viz obrázek 2 c)). Ta byla připravena reaktivním magnetronovým naprašováním z uhlíkového terče o průměru 51 mm v magnetronu BAL-TEC MED020. Proud stejnosměrného výboje byl nastaven na 21 mA a depozice probíhala v dusíkové atmosféře za tlaku 4 Pa po dobu 8 minut a 30 sekund, přičemž cílová tloušťka vrstvy byla 200 nm.

Katalytické vrstvy Pt-CeO_x byly připraveny v RF výboji o frekvenci 13,56 MHz v magnetronu postaveném na Katedře fyziky povrchů a plazmatu, MFF UK. Na terč CeO₂ o průměru 51 mm vzdáleném 90 mm od substrátu byly položeny platinové plíšky (pro ilustraci obrázek 18 a)), katalytická vrstva pak byla deponována při výkonu 18 W a pracovním tlaku 0,4 Pa. Polovina vzorků byla naprášena v čisté Ar atmosféře a druhá polovina ve směsi argonu a kyslíku při parciálním tlaku kyslíku $P_{O_2} = 1$ mPa, tedy 0,25 % kyslíku v celkové atmosféře. Jedna depozice v čistém argonu trvala 65 minut a v Ar/O₂ atmosféře 120 minut. Koncentrace platiny byla řízena počtem platinových plíšků na terči, kterých bylo od jednoho až po šest kusů (dále používám značení Pt 1 – Pt 6). Jak lze vidět na obrázku 18 a), plíšky byly vždy rozmístěny pravidelně směrem od středu ke kraji terče a navíc tak, aby všechny byly položeny přes prsteneček, kde se materiál odprašuje nejvíce.



Obrázek 18: a) CeO_2 terč s pěti platinovými plíšky. b) Schéma umístění vzorků na držáku během naprašování vrstvy Pt- CeO_x .

Celkem jsem tedy připravil 6 sérií o různých koncentracích platiny ve vrstvě Pt- CeO_x . V každé sérii byl katalyzátor naprašen na substrát jednou v čisté argonové atmosféře a jednou v Ar/O_2 atmosféře. Substráty byly dva typy, samotné nGDL a nGDL s 200nm tlustou vrstvou CN_x na povrchu. Celkem jsem tak vyrobil 24 skupin vzorků, které byly následně porovnávány pomocí různých metod. Schéma uspořádání nezbytných vzorků jedné skupiny při depozici každé vrstvy Pt- CeO_x je ukázáno na obrázku 18 b).

Tloušťku takto připravených vrstev jsem ověřoval pomocí metody AFM, kdy na část střípku křemíku (na obrázku 18 b) vpravo) byl před depozicí aplikován lak, který byl po depozici odstraněn. Tímto způsobem jsem získal ostré rozhraní mezi čistým křemíkem a deponovanou vrstvou, jejíž výšku pak lze měřit právě metodou AFM.

Morfologie připravených vrstev Pt- CeO_x metodou SEM

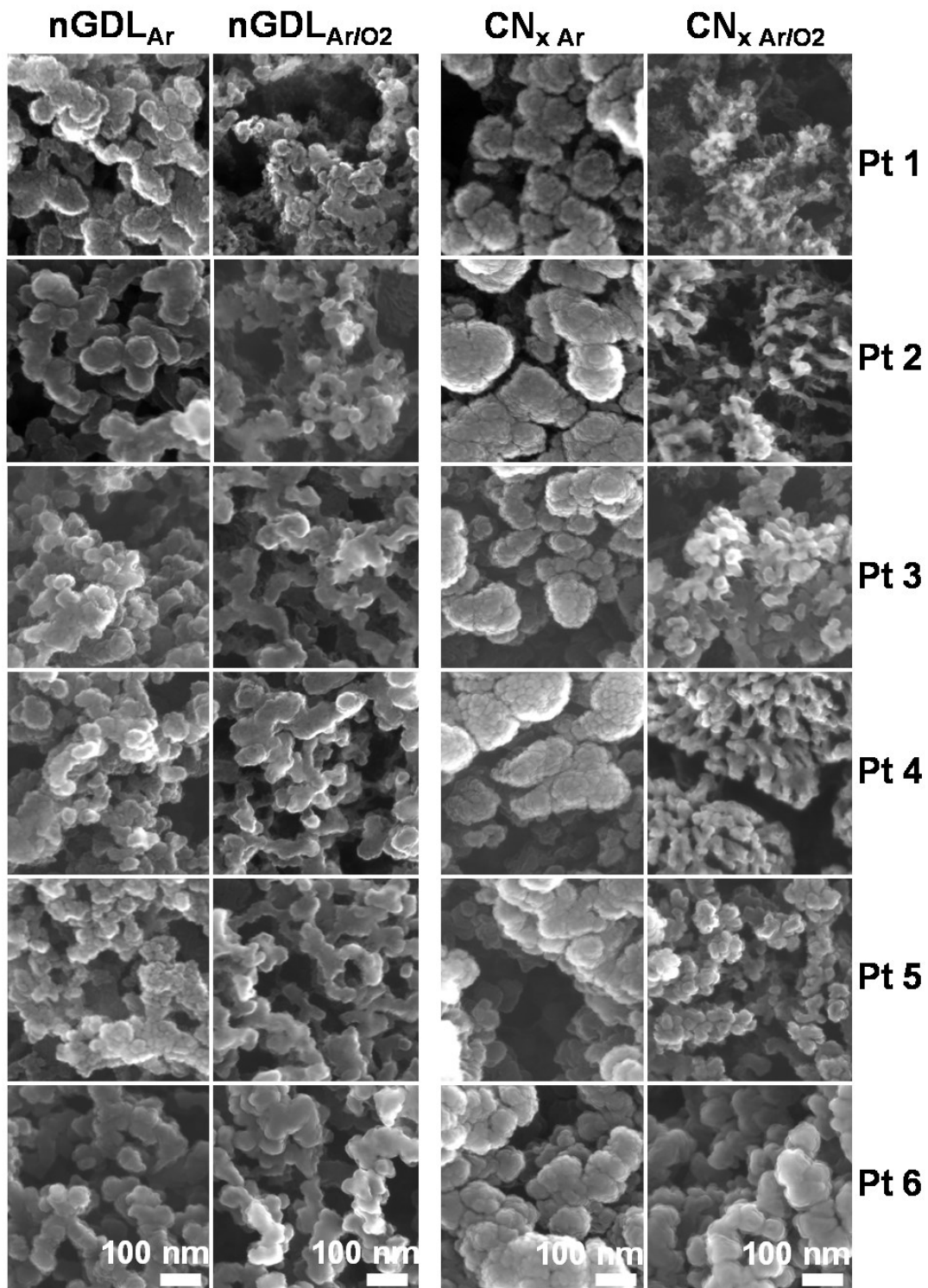
Morfologii připravených vrstev katalyzátoru Pt- CeO_x jsem pozoroval pomocí skenovacího elektronového mikroskopu značky TescanTM MIRA 3 FESEM se Schottkyho katodou zahřívanou na 1800 K. Pracoval jsem při urychlovacím napětí 30 kV v módu RESOLUTION, kdy velikost stopy primárního svazku byla 2,1 nm. Mód RESOLUTION zaručuje vysoké rozlišení, ale malou hloubku ostrosti. Obraz jsem získával detekcí sekundární elektronů detektorem umístěným na konci tubusu

mezi objektivem a vzorkem. Pracovní vzdálenost v této konfiguraci byla 3 mm. Tlak v komoře se pohyboval v řádu 10^{-3} Pa.

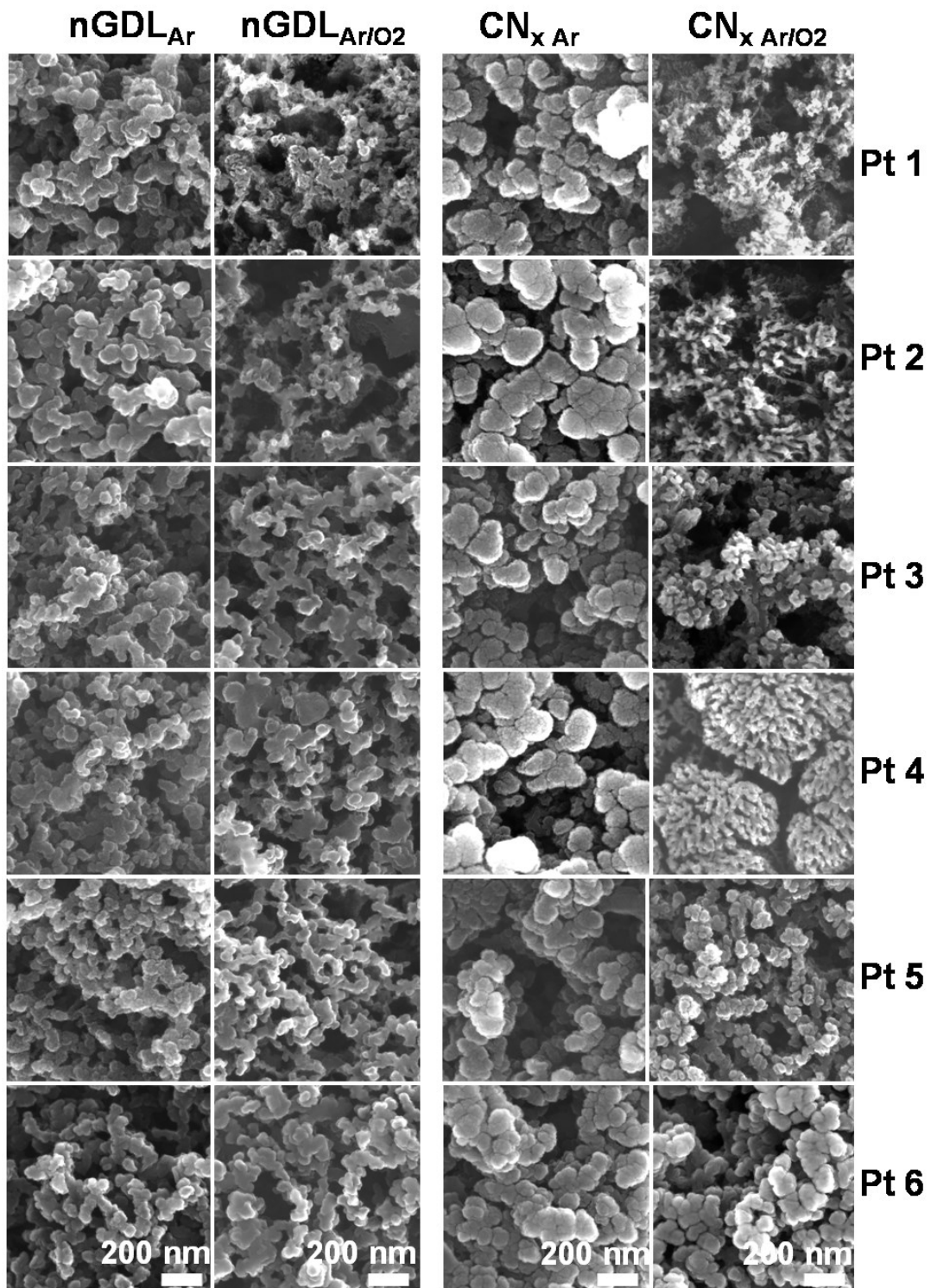
Do mikroskopu SEM jsem vkládal vzorky nGDL (+CN_x) s deponovanou vrstvou Pt-CeO_x o velikosti 1x1 cm (obrázek 18 b) vpravo nahoře). Na obrázcích 19 a 20, složených z matice snímků všech 24 naprašených vzorků ve dvou měřítkách o velikosti snímků 0,5 μm x 0,5 μm a 1 μm x 1 μm, můžeme porovnat morfologii povrchů jednotlivých připravených vrstev Pt-CeO_x. Ve sloupcích obrázků 19 a 20 lze pozorovat změny v morfologii vzorků v závislosti na počtu platinových plíšků použitých při depozici vrstev, tedy Pt 1 až Pt 6, v řádcích pak na zvoleném substrátu a způsobu přípravy vrstvy Pt-CeO_x. Na obou obrázcích je prokazatelně vidět, že vzorky připravené v Ar/O₂ atmosféře jsou výrazně poréznější než ty deponované v čistém argonu. Jak již bylo vysvětleno v teoretické části, vrstvy CN_x jsou náchylnější k odleptávání kyslíkem, proto je u nich rozdíl mezi přípravou v argonu a ve směsi argonu s kyslíkem zřetelnější, hlavně pro nižší koncentrace platiny. I v čisté argonové atmosféře dochází k odleptávání vrstvy CN_x, zřejmě díky reziduálnímu kyslíku a kyslíku pocházejícímu z terče oxidu ceru.

Při větším počtu použitých platinových plíšků se poréznost vrstev snižuje. Důvodem je to, že platina rychleji zamaskuje větší plochu nosiče, pod níž se již uhlíkový substrát zřejmě dále neodleptává. Tento jev je dobře pozorovatelný pro vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL+CN_x při naprašování v Ar/O₂ atmosféře. U vzorků připravených v čistém argonu změnu poréznosti v závislosti na počtu použitých platinových plíšků prakticky nepozorujeme.

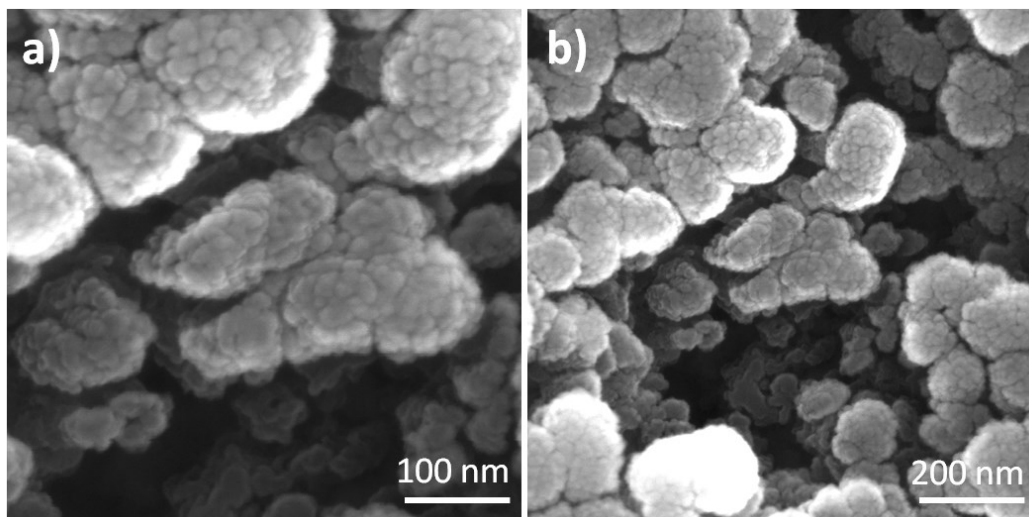
Ve srovnání s povrchem čistých substrátů nGDL i nGDL+CN_x (obrázek 2 a) a c)) povrch vrstev Pt-CeO_x deponovaných v čistém argonu vykazuje typické "květákovité" struktury (obrázek 21) pozorované již například v pracích [7, 17, 37 a 38]. Depozice ve směsi argonu a kyslíku vede k výraznému leptání uhlíkových substrátů a růstu více porézních až rozeklaných struktur, což je patrné zejména u vzorků Pt-CeO_x nesených na nGDL+CN_x a připravených pomocí 1 až 3 platinových drátků (Pt 1 – Pt 3) v atmosféře Ar/O₂. Největší poréznosti se nám pravděpodobně podařilo docílit u vrstvy CN_x Ar/O₂ pro uspořádání se čtyřmi platinovými plíšky na ceroxidovém terči (Pt 4), jejíž snímek je na obrázku 22.



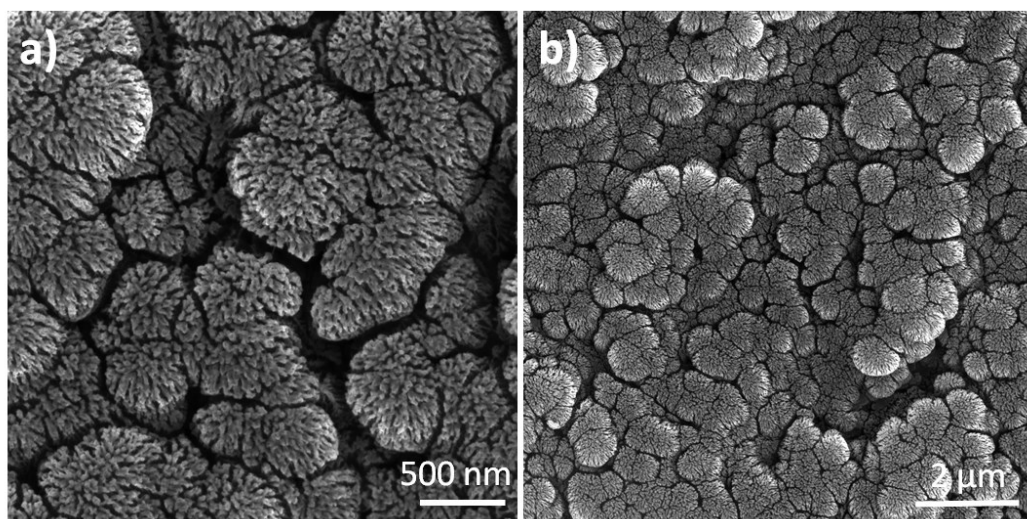
Obrázek 19: Vrstvy Pt-CeO_x deponované v Ar a Ar/O₂ atmosféře na substráty nGDL a nGDL+CN_x při různém počtu platinyových plíšků umístěných na terči. Snímky pořízené SEM o velikosti jednoho okna 0,5 μm x 0,5 μm. Měřítka je u všech snímků stejné a vyznačené na spodních obrázcích.



Obrázek 20: Vrstvy Pt-CeO_x deponované v Ar a Ar/O₂ atmosféře na substráty nGDL a nGDL+CN_x při různém počtu platinových plíšků umístěných na terči. Snímky pořízené SEM o velikosti jednoho okna 1 μm x 1 μm. Měřítka je u všech snímků stejná a vyznačené na spodních obrázcích.



Obrázek 21: Snímky získané pomocí SEM. Vrstva Pt-CeO_x deponovaná na nGDL+CN_x v argonové atmosféře při použití 4 plíšků platiny. a) Velikost okna 0,5 μm x 0,5 μm , b) velikost okna 1 μm x 1 μm.



Obrázek 22: Snímek pořízený SEM. Katalyzátor Pt-CeO_x naprášeno na substrát nGDL+CN_x v Ar/O₂ atmosféře při použití 4 plíšků platiny. a) Velikost okna 3 μm x 3 μm, b) velikost okna 10 μm x 10 μm.

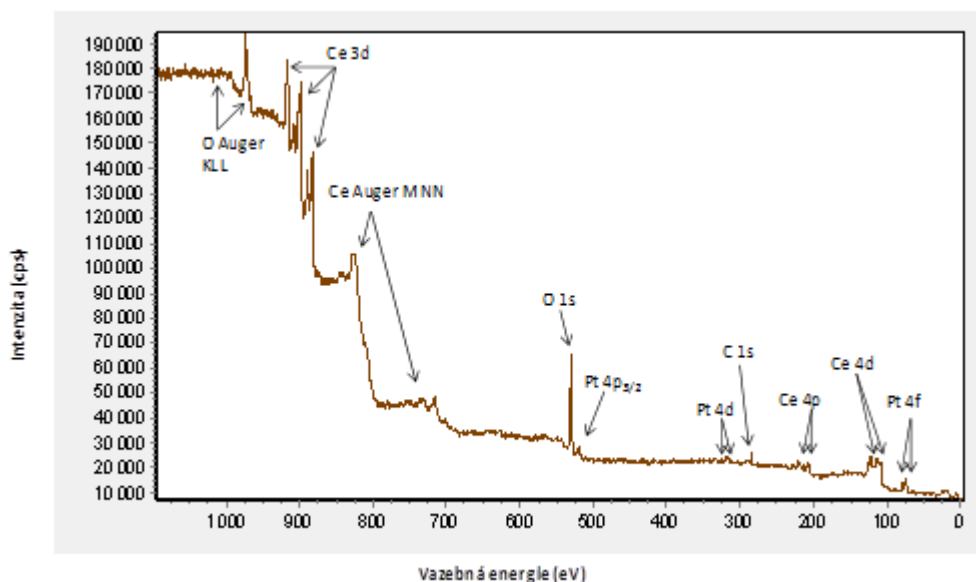
Složení vrstev metodou XPS

Veškerá spektra XPS byla měřena v aparatuře postavené na Katedře fyziky povrchů a plazmatu, MFF UK. Základem je experimentální komora, ve které získáváme UHV podmínky pomocí systému vývěv, titanové sublimační, turbomolekulární a bezolejové rotační vývěvy. Tlak se zde pohybuje v řádu 10⁻⁸ Pa. Kromě XPS je aparatura vybavena dalšími spektroskopickými a difrakčními metodami (UPS, ISS, XPD). Při práci jsem používal zdroj rentgenového záření s hliníkovou anodou

($h\nu = 1486,6$ eV). Fotoelektrony byly analyzovány hemisférickým devítikanálovým analyzátozem Phoibos-Hsa3 500. Úhel mezi analyzátozem a paprskem rentgenového záření byl $70,5^\circ$.

Metodou XPS jsem měřil složení vrstev Pt-CeO_x deponovaných na křemík o velikosti 1x1 cm, jeho umístění během depozice je vykresleno na obrázku 18 b) vlevo nahoře. U těchto vrstev jsem předpokládal, že jsou spojitě a homogenní jak po celém povrchu vzorku, tak také v jeho hloubce. Tudíž také předpokládám, že koncentrace získaná kvantifikací spekter naměřených metodou XPS, jejíž informační hloubka je několik nanometrů, platí pro celou deponovanou katalytickou vrstvu. Díky tomu mohu společně s informací o tloušťce naprášené vrstvy získané metodou AFM zjistit „loading“, tedy hmotnost platiny obsažené v katalytické vrstvě (případně vztažené na jednotku plochy vzorku) posléze použité v palivovém článku jako anoda.

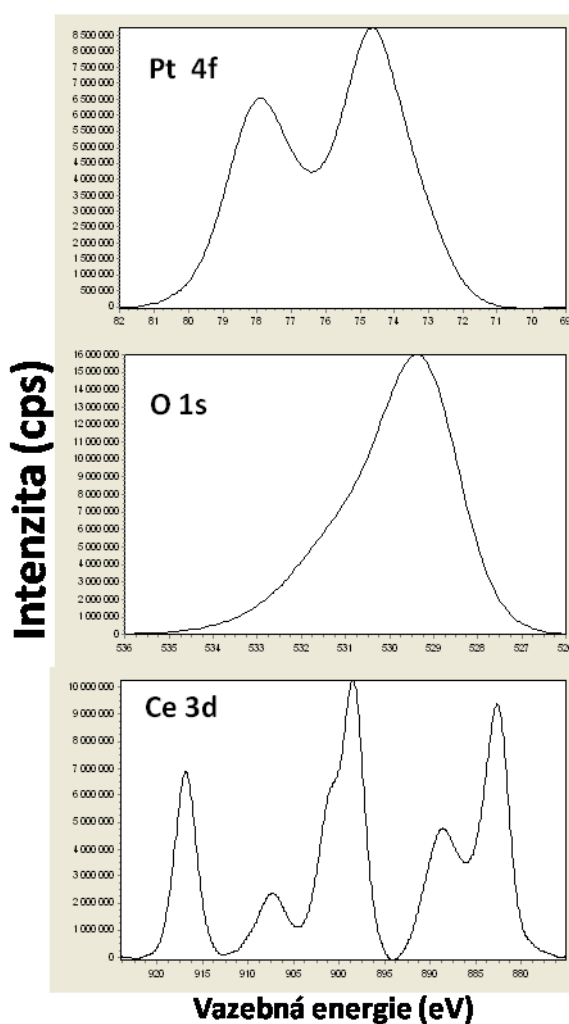
V průběhu měření jsem nejprve změřil takzvané široké okno, tedy sken přes většinu vazebných energií, které jsme schopni detekovat, konkrétně od 1200 eV po 0 eV. Široké spektrum bylo kvalitativně stejné v případě všech měřených vzorků, což jsme očekávali. Jeho příklad je na obrázku 23.



Obrázek 23: Široké spektrum XPS získané z vrstvy Pt-CeO_x na křemíku.

V širokém spektru je vidět, že vzorek má složení, jaké jsme očekávali. Je zde zastoupen cer, kyslík a platina. Navíc zde ještě pozorujeme pík uhlíku, který je běžnou nečistotou pozorovanou na vzorcích měřených ex situ.

Při provádění chemické analýzy deponovaných katalytických vrstev jsem vycházel z jednotlivých spekter platiny Pt 4f, ceru Ce 3d a kyslíku O 1s, ukázky těchto spekter jsou na obrázku 24. Vyhodnocování spekter a kvantitativní analýzu jsem prováděl v programu KolXPD [39]. Nejprve jsem odečetl pozadí (Shirleyho pozadí) a provedl dekonvoluci spekter fitováním píků, které měřenému prvku a dané hladině fyzikálně náleží. Tedy například spektrum Pt 4f jsem fitoval třemi sériemi dubletů, které odpovídají chemickému stavu platiny Pt⁰, Pt²⁺ a Pt⁴⁺. Po úspěšném fitování a odečtení pozadí (Shirleyho pozadí) jsem mohl určit plochy všech píků v jednotlivých



Obrázek 24: Ukázky naměřených spekter XPS prvků platiny, kyslíku a ceru.

spektrech (Pt 4f, O 1s a Ce 3d), které jsem pak použil ve vzorcích (13) a (14) pro výpočet koncentrace platiny v měřené vrstvě. Jako citlivostní faktory jsem použil

hodnoty uvedené v [40] pro $h\nu = 1486,6$ eV, které jsem následně přepočítal pomocí vztahu (14), aby odpovídaly konfiguraci aparatury, konkrétně úhlu mezi dopadajícím rentgenovým zářením a analyzátozem. Použité hodnoty citlivostních faktorů jsou: 0,2270 pro Pt 4f , 0,7116 pro Ce 3d a 0,04005 pro O 1s. Výsledné hodnoty koncentrace platiny v jednotlivých vzorcích uvádím v atomárních procentech přehledně v tabulce 1.

		Počet platinových plíšků					
		Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6
Substrát	nGDL _{Ar}	2,1 %	4,1 %	5,8 %	4,1 %	4,3 %	6,7 %
	nGDL _{Ar/O2}	2,7 %	4,3 %	6,4 %	4,1 %	5,0 %	9,4 %
	CN _{x Ar}	2,3 %	3,4 %	5,4 %	4,7 %	4,3 %	7,3 %
	CN _{x Ar/O2}	2,4 %	5,4 %	6,5 %	4,6 %	6,1 %	8,4 %

Tabulka 1: Koncentrace platiny ve vrstvách Pt-CeO_x získaná kvantitativní analýzou XPS spekter.

Jak je vidět v tabulce 1, koncentrace příslušné stejnému počtu platinových plíšků umístěných na terči během depozice nejsou vždy stejné. Rozdíly jsou ale většinou do 1 %, což lze považovat za chybu měření, kterou je kvantifikace XPS spekter zatížena. Větší problém však představuje fakt, že od sloupce Pt 4 včetně se koncentrace nezvyšuje, jak bychom očekávali s rostoucím počtem platinových plíšků použitých při depozici vrstev. Vzhledem k tomu, že ale výkon připravených vrstev použitých posléze jako anod PEMFC s vyšším počtem použitých platinových plíšků rostl (bude ukázáno později v této práci), předpokládám, že problém by mohl spočívat v měření metodou XPS. Jednou z příčin může být, že první tři série vzorků (Pt 1 – Pt 3) byly měřeny relativně po dlouhé době od jejich přípravy, kdežto poslední tři série (Pt 4 – Pt 6) jsem analyzoval téměř ihned po depozici. Pro kontrolu byla tedy provedena dodatečná měření u dvou vzorků ze série Pt 4 a Pt 5 s časovým odstupem přibližně jednoho měsíce od předchozí analýzy metodou XPS, která v rámci chyby měření a zpracovávání dat potvrdila množství platiny ve vrstvách. Další možností je, že vrstvy nemusí být zcela homogenní, např. si lze představit, že v povrchových oblastech preferenčně segreguje oxid ceru a tedy se v této oblasti

nevyskytuje tolik platiny jako v hlubších vrstvách. Potom nám metoda XPS, jejíž informační hloubka je několik nanometrů, nemusí poskytovat dostatečnou informaci.

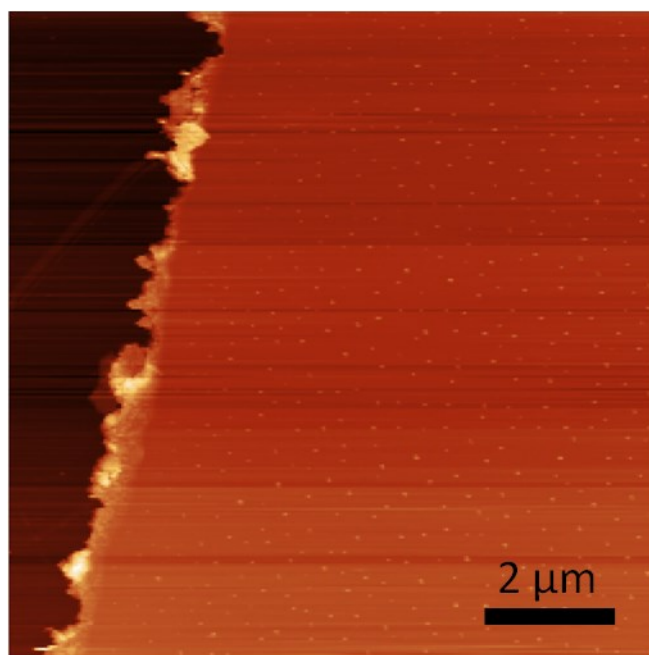
Další dodatečnou analýzu množství platiny ve vzorcích jsem provedl na mikroskopu SEM pomocí EDX, ta ale nepřinesla žádnou novou informaci, jelikož deponované vrstvy Pt-CeO_x jsou mnohem tenčí než je informační hloubka metody EDX (řádově mikrometrů), tudíž údaje o koncentraci platiny byly zatížené velikou chybou.

Na závěr této kapitoly je nutné zmínit, že spektra Ce 3d, Pt 4f ani O 1s nebyla použita k analýze chemického stavu prvků ve vrstvách Pt-CeO_x. Důvodem je skutečnost, že na oxidační stav ceru i platiny má výrazný vliv morfologie vrstev, která je v případě křemíkových substrátů velmi odlišná od vrstev připravených na uhlíkovém nosiči (vrstvy kompaktní versus porézní) [1].

Tloušťka deponovaných vrstev metodou AFM

Další metodou, kterou jsem zkoumal připravené vzorky, byla mikroskopie atomárních sil – AFM. Měřil jsem na mikroskopu od firmy Veeco, diMultiMode V a používal jsem křemíkový hrot od firmy Veeco, model SNL-10. Do mikroskopu jsem vkládal vzorky vrstev Pt-CeO_x deponovaných na kousku křemíku (umístění při depozici v magnetronu na obrázku 18 b) vpravo), ze kterého jsem odstranil lak, který byl nanesen na jeho povrchu před depozicí. Díky tomu jsem získal rozhraní, na kterém jsem mohl měřit tloušťku deponované vrstvy. Pracoval jsem v kontaktním módu konstantní síly. Získané obrazy AFM jsem zpracovával v programu Gwyddion 2.47.

Příklad snímku získaného v AFM a upraveného v programu Gwyddion je na obrázku 25. Výsledky pak uvádím v tabulce 2, kde tloušťka vrstvy Pt-CeO_x deponované na křemík představuje nominální tloušťku vrstev deponovaných na uhlíkové substráty.



Obrázek 25: Snímek z AFM. Vlevo povrch křemíku a vpravo vrstva Pt-CeO_x. Obrázek má rozměr 10 μm x 10 μm.

		Počet platinových plíšků					
		Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6
Substrát	nGDL _{Ar}	22 nm	30 nm	26 nm	27 nm	26 nm	33 nm
	nGDL _{Ar/O2}	17 nm	25 nm	29 nm	29 nm	27 nm	43 nm
	CN _x Ar	27 nm	35 nm	30 nm	29 nm	32 nm	36 nm
	CN _x Ar/O2	18 nm	26 nm	32 nm	28 nm	32 nm	53 nm

Tabulka 2: Nominální tloušťka deponovaných vrstev Pt-CeO_x.

Z obrázků 19, 20, 22 a 25 je vidět, že vrstvy deponované na substrát nGDL nebo nGDL+CN_x vypadají samozřejmě úplně jinak, než tato vrstva naprášená na křemík, ta je kompaktní. Měření tloušťky takovýchto vrstev nám ale dává dobrou představu o celkovém množství naprášeného materiálu bez ohledu na kompaktnost či poréznost připravených vrstev.

Cílem depozice bylo naprášit vrstvu Pt-CeO_x cca 25 nm tlustou, což se nepodařilo vždy, ale výsledky se okolo této hodnoty pohybují. Chybu měření odhaduji na ±2 nm, jelikož v tomto rozmezí se tloušťka pohybovala v rámci jednoho měřeného vzorku, uvedený výsledek v tabulce 2 je průměrem získaných hodnot na jednom vzorku.

Z tabulky 2 je vidět, že deponované vrstvy nejsou konstantní tloušťky, i když depoziční podmínky byly vždy stejné v případě naprašování v Ar a Ar/O₂ atmosféře. Jediný parametr, který se u jednotlivých depozic měnil, je počet platinových plíšků na terči, avšak v tomto směru žádný trend nepozorujeme. Předpokládám tedy, že rychlost depozice není tímto ovlivněna. Veliký výkyv pozorujeme u série se šesti platinovými plíškami (Pt 6), kde je tloušťka výsledné vrstvy výrazně vyšší. Tento jev si nedokážu vysvětlit.

Hmotnostní zastoupení platiny ve vrstvách Pt-CeO_x

S údaji o koncentraci platiny v deponované vrstvě a o její tloušťce jsme schopni vypočítat hmotnostní zastoupení platiny (loading) v katalytické vrstvě na anodě, která má rozměr 4 cm². K tomu jsem využil webové aplikace vytvořené Romanem Fialou [41]. K výpočtu jsem použil data z tabulek 1 a 2. Výsledky uvádím v tabulce 3 v jednotkách μg/cm².

		Počet platinových plíšků					
		Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6
Substrát	nGDL _{Ar}	0,4	1,1	1,4	1,0	1	2,1
	nGDL _{Ar/O2}	0,4	1,0	1,7	1,1	1,2	3,9
	CN _x Ar	0,5	1	1,5	1,2	1,2	2,5
	CN _x Ar/O2	0,4	1,3	1,9	1,2	1,8	4,3

Tabulka 3: Hmotnostní zastoupení platiny ve vrstvách Pt-CeO_x. Uvedené hodnoty jsou v jednotkách μg/cm².

Loading platiny našich vzorků je relativně nízký, u komerčních anod se pohybuje okolo 100 μg/cm². Ve sloupci Pt 6 pozorujeme u dvou hodnot výraznější výkyv, který je dán mnohem větší tloušťkou deponované vrstvy, než tomu bylo u ostatních

vzorků (viz tabulka 2). Ve sloupcích Pt 4 a 5 jsou hodnoty loadingu oproti předpokladu nižší z důvodu uvedeného v komentáři k tabulce 1.

Měření I-V polarizačních křivek a výkonu deponovaných vrstev ve stanici pro palivové články

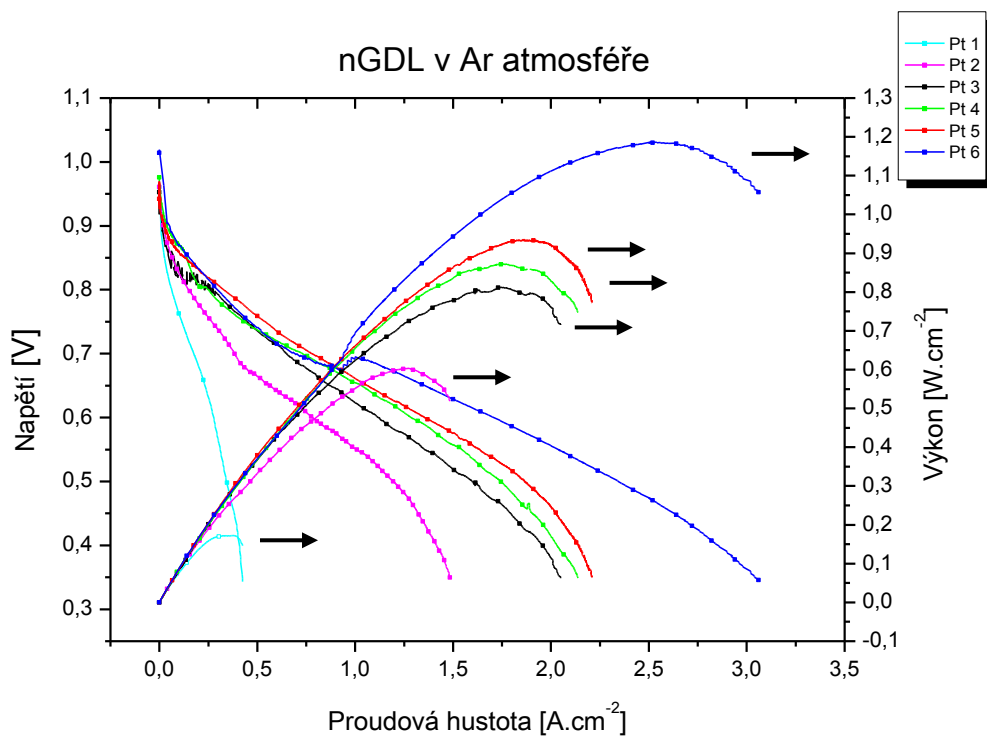
Připravené katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované na substrát nGDL nebo nGDL+CN_x byly postupně testovány v palivovém článku. Vždy jeden ze vzorků L a P z obrázku 18 b) jsem použil jako anodu v palivovém článku, druhý sloužil jako záloha. Složení palivového článku bylo následující:

- Membrána – 50 μm tlustý polymer Nafion[®] (DuPont Inc., Nafion NR-212, perfluorosulfonic acid-PTFE copolymer)
- Anoda – vzorky připravené v rámci této diplomové práce
- Katoda
 - Komerční katoda Pt/GDL s loadingem platiny 300 μg, výrobce Fuelcell Store, použita pro všechny anody tvořeny vzorky připravenými s jedním až třemi plíšky platiny (Pt 1 – Pt 3)
 - Komerční katoda Pt/GDL s loadingem platiny 400 μg, výrobce Alfa Aesar, použita s ostatními anodami (Pt 4 – Pt 6)

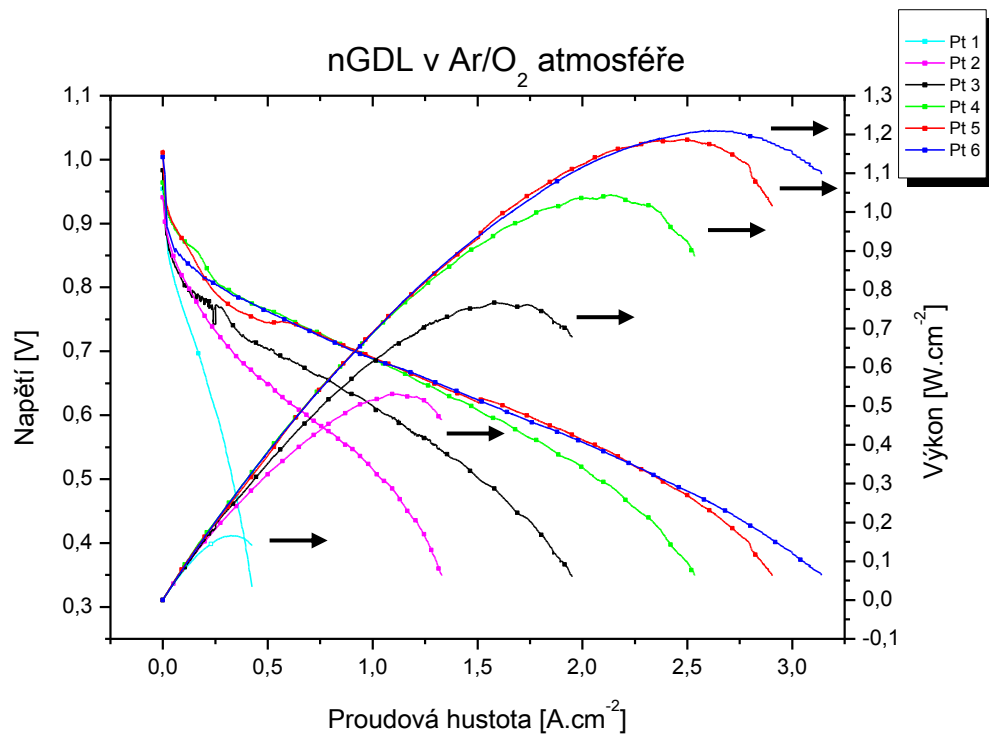
Dva typy katod jsem použil z důvodu, že u vzorků s předpokládanou vyšší koncentrací platiny (Pt 4 – Pt 6) jsem očekával vyšší výkon palivového článku, kterého bych ale nemohl dosáhnout s katodou s nižším loadingem. I tak jsme u několika vzorků dosáhli limitů, jak bude ukázáno dále. Aktivní plocha anody i katody byla 4 cm².

Všechny komponenty, anoda, katoda a membrána umístěná mezi ně, byly vloženy do grafitového článku (Greenlight TP-5 Research Cell), který byl následně stlačen tlakem 800 kPa. Testování palivového článku se provádělo za teploty 70 °C ve stanici pro palivové články s vlastním softwarem vybavené potenciostatem, zdrojem napětí a zdroji plynů (vodík, kyslík a dusík), jejichž průtok byl centrálně regulován pomocí několika flow controllerů. Při testu byl nastaven průtok vodíku 80 sccm (kubický centimetr za minutu) a průtok kyslíku 60 sccm.

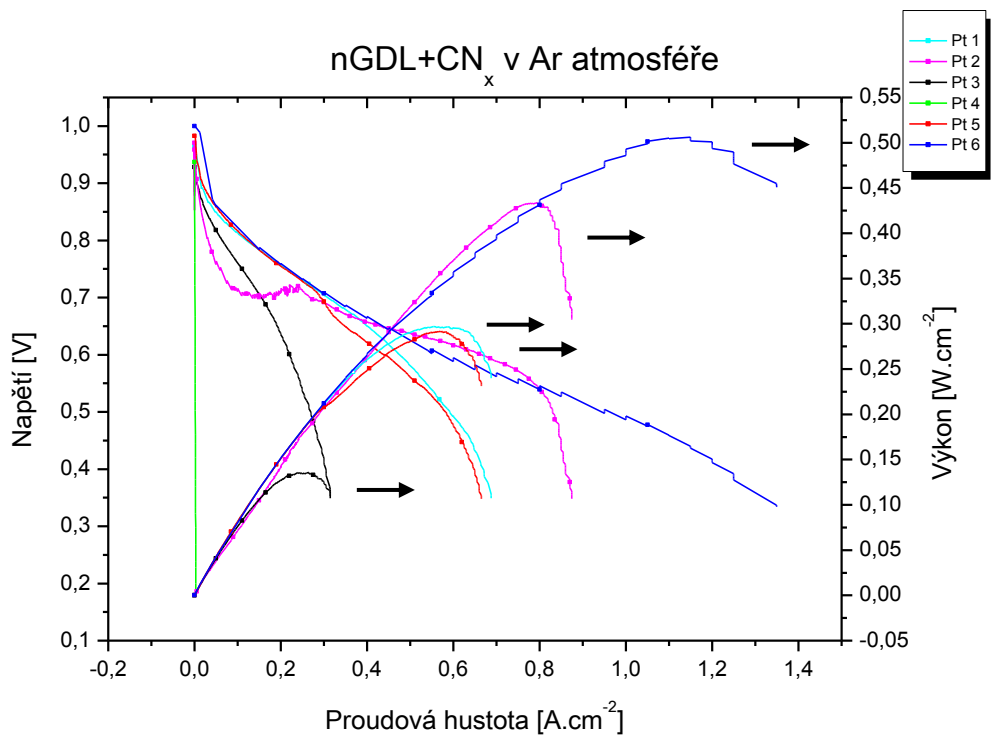
Měřili jsme polarizační I-V křivky a příslušný výkon všech vyrobených vzorků – anod. Výsledky pro vrstvy Pt-CeO_x deponované na jednotlivé substráty jsou ukázány na obrázcích 26-29.



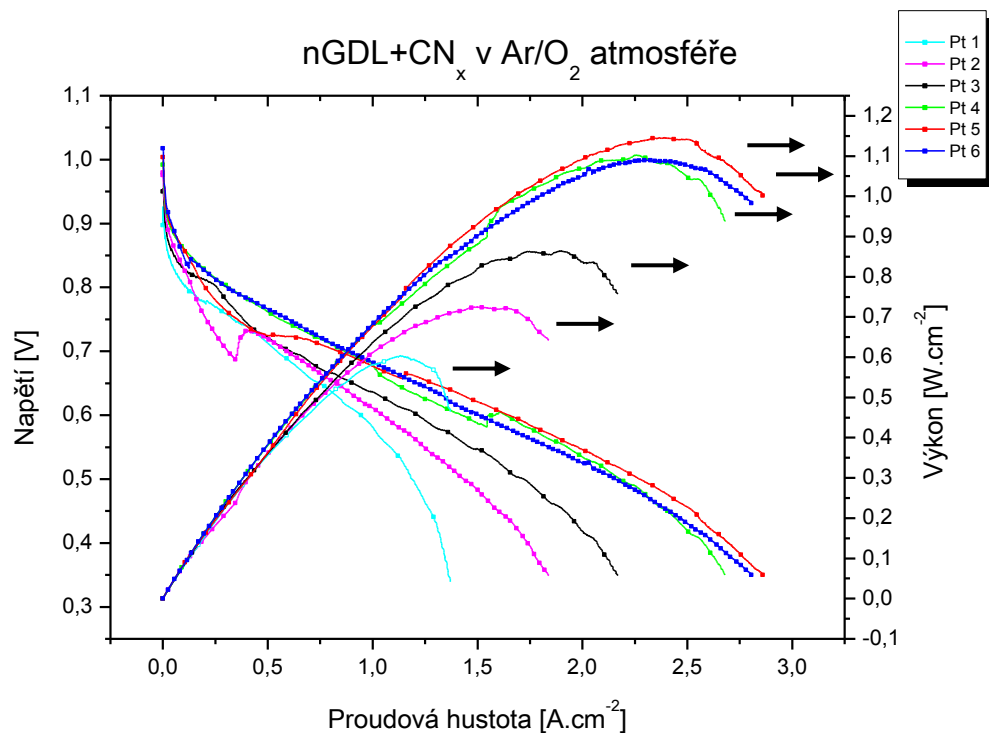
Obrázek 26: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na substrát nGDL v argonové atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.



Obrázek 27: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na substrát nGDL v Ar/O₂ atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.



Obrázek 28: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na substrát nGDL+CN_x v argonové atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.

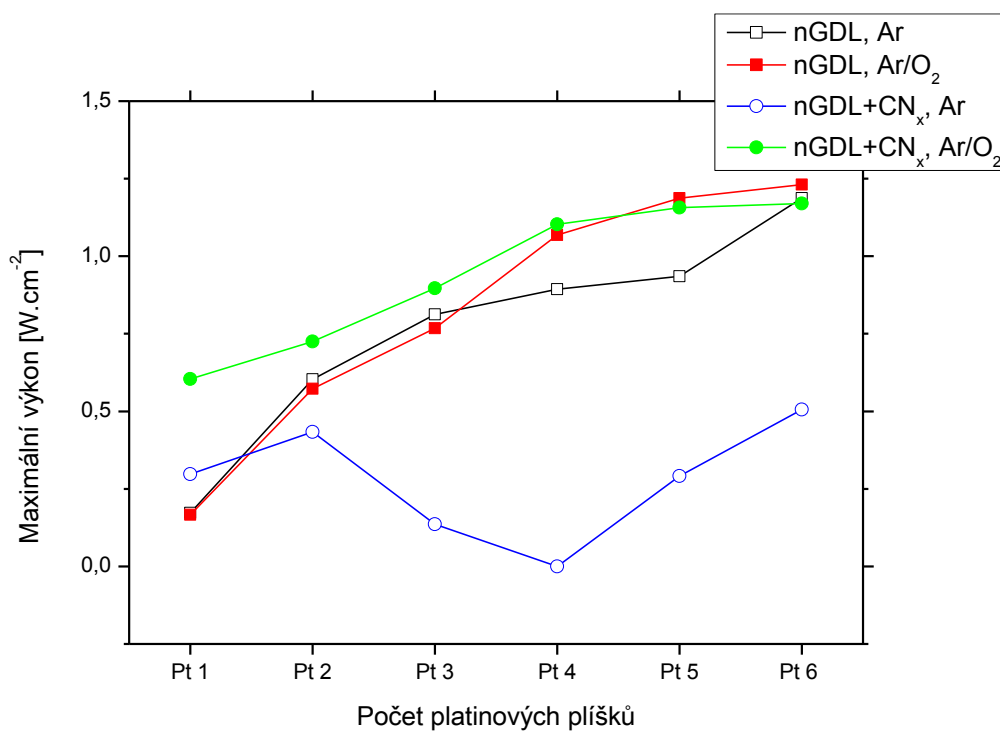


Obrázek 29: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na substrát nGDL+CN_x v Ar/O₂ atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.

V téměř všech případech pozorujeme, že výkon s vyšším počtem platinových plíšků roste, což je očekávaný jev a ukazuje to, že bude pravděpodobně někde problém s měřením koncentrace metodou XPS. Jedině na obrázku 28 (vrstvy deponované na nGDL+CN_x v Ar atmosféře) pozorujeme jiný průběh. Zde výkon roste u vrstev pouze pro malé koncentrace platiny (do Pt 2) a poté prudce klesá. Pro čtyři platinové plíšky (Pt 4) jsme dokonce dostali nulový výkon. Při vyšším počtu použitých platinových plíšků již výkon opět roste, až se dostane na maximální hodnotu 0,5 W/cm². Nízký výkon těchto vrstev je zapříčiněn jejich strukturou. Při depozici vrstev Pt-CeO_x v čistém argonu na substrát nGDL+CN_x dochází k odleptávání vrstvy CN_x pouze díky kyslíku obsaženém v oxidu ceru, nebo kyslíku pocházejícím z reziduálního plynu. Při zvyšování počtu platinových plíšků se pak vrstva CN_x neodleptává dostatečně, a protože je tato vrstva elektricky nevodivá, nemůžou se elektrony a protony vzniklé během katalytické reakce (rovnice (1)) dostat do elektrického obvodu, respektive membrány. Při překročení určité hodnoty koncentrace platiny (nebo určitého počtu platinových plíšků na terči) je deponovaná

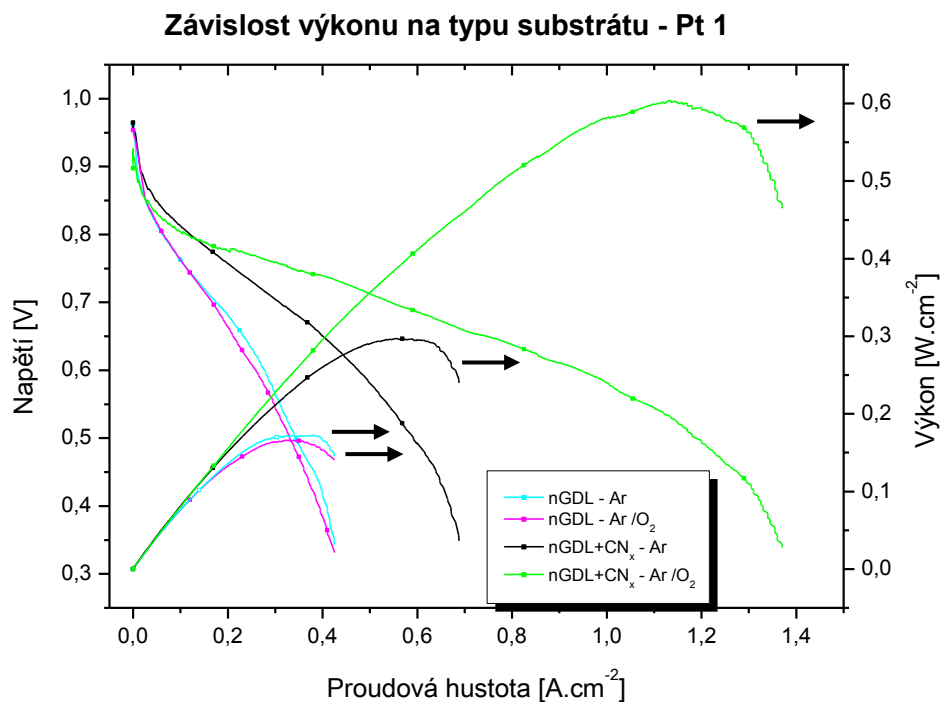
platina pravděpodobně schopna propojit katalytickou vrstvu s GDL a zaručit tak odvod elektronů.

Na obrázku 30 uvádím pro přehlednost graf závislosti maximálního dosaženého výkonu na počtu platinových plíšků na terči pro všechny kombinace substrátů a depozičních atmosfér.

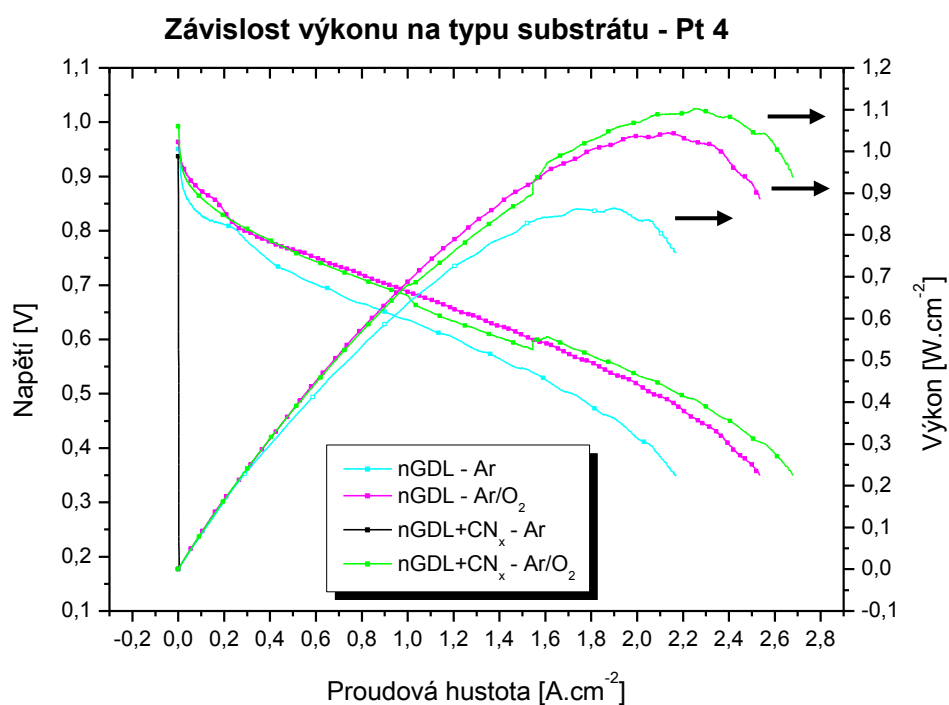


Obrázek 30: Graf závislosti maximálního výkonu palivového článku na počtu platinových plíšků použitých při depoziční katalytické vrstvy Pt-CeO_x na anodě. Křivky jsou vyneseny pro všechny typy substrátů a depoziční atmosféry Ar a Ar/O₂.

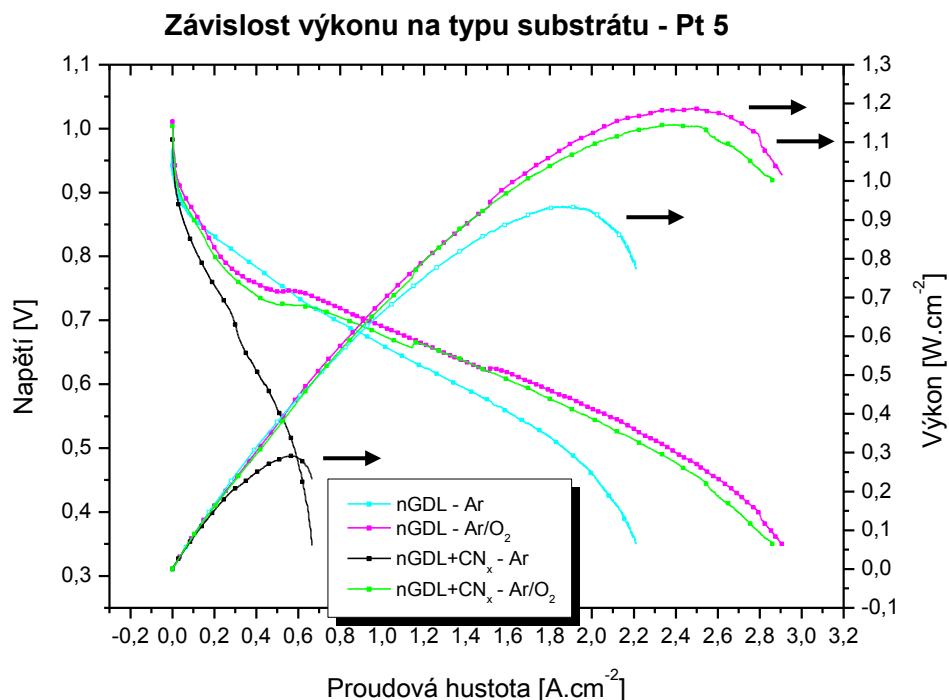
V další sérii grafů na obrázcích 31-33 porovnávám přímo substráty, na něž byla deponována vrstva Pt-CeO_x v atmosféře Ar nebo Ar/O₂ pro počet platinových plíšků 1, 4 a 6 (Pt 1, Pt 4 a Pt 6).



Obrázek 31: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku pro katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované s jedním platinovým plíškem (Pt 1) na všechny druhy substrátů a pro různá složení atmosfér.



Obrázek 32: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku pro katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované se čtyřmi platinovými plíškami (Pt 4) na všechny druhy substrátů a pro různá složení atmosfér.



Obrázek 33: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku pro katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované se čtyřmi platinovými plíšků (Pt 5) na všechny druhy substrátů a pro různá složení atmosféry.

V porovnání vzorků deponovaných s jedním platinovým plíškem (Pt 1) dává výrazně nejvyšší výkon vzorek se substrátem nGDL+CN_x deponovaný v Ar/O₂ atmosféře. Se zvyšujícím se počtem platinových plíšků se rozdíly mezi vzorky zmenšují a při pěti použitých platinových plíškách (Pt 5) dává nejvyšší výkon vzorek nGDL deponovaný v Ar/O₂ atmosféře. Nutno podotknout, že maximální výkon, kterého jsme s komerční katodou s loadingem 400 μg Pt schopni dosáhnout se pohybuje okolo 1,2 W/cm², tudíž u pěti a dále i šesti platinových plíšků (Pt 5 a Pt 6) již dosahujeme limitů palivového článku. Pro srovnání vzorků, které dosáhly tohoto limitu, je nutné porovnávat napětí, při kterém jsme dostali největší výkon. Platí pak čím větší napětí, tím lepší vzorek.

V tabulkách 4 a 5 uvádím maximální výkony všech vzorků (na plochu 1 cm²), respektive maximální specifický výkon, tedy výkon na gram platiny. K výpočtu specifického výkonu jsem využil opět webovou aplikaci [41].

		Počet platinových plíšků					
		Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6
Substrát	nGDL _{Ar}	0,173	0,603	0,812	0,893	0,936	1,187
	nGDL _{Ar/O2}	0,166	0,573	0,767	1,069	1,187	1,231
	CN _{x Ar}	0,297	0,434	0,136	0	0,292	0,506
	CN _{x Ar/O2}	0,604	0,725	0,897	1,103	1,157	1,169

Tabulka 4: Maximální výkon palivového článku. Uvedené hodnoty jsou v jednotkách W/cm².

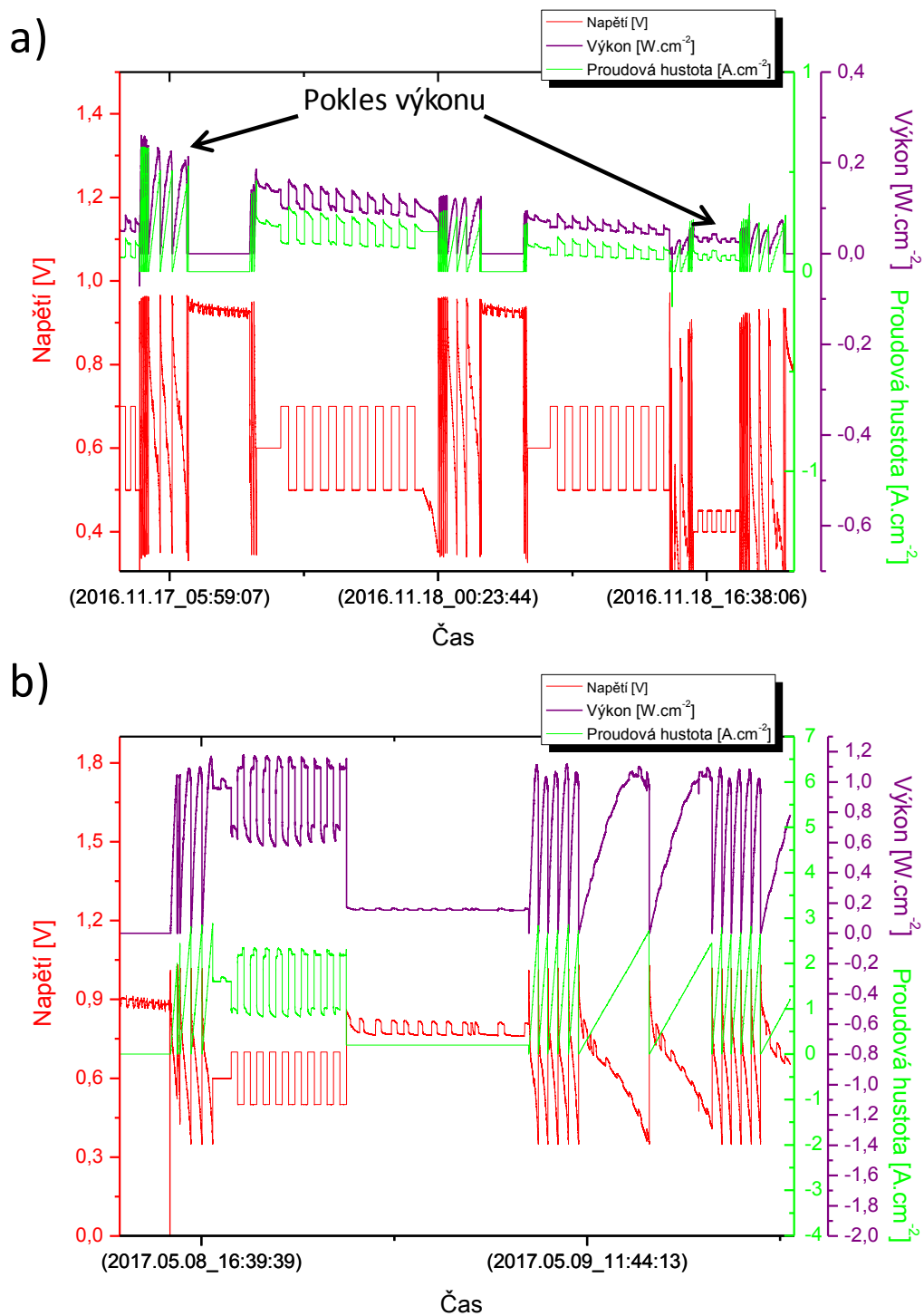
		Počet platinových plíšků					
		Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt 5	Pt 6
Substrát	nGDL _{Ar}	438	553	588	909	940	577
	nGDL _{Ar/O2}	419	599	447	1013	974	312
	CN _{x Ar}	558	416	92	0	238	205
	CN _{x Ar/O2}	1629	568	465	956	643	274

Tabulka 5: Maximální specifický výkon palivového článku. Uvedené hodnoty jsou v jednotkách kW/g Pt.

Maximální výkon vztažený na gram platiny, tedy maximální specifický výkon, je dobrý ukazatel využití platiny na anodě v palivovém článku. Nicméně hodnoty vypočtené a uvedené v tabulce 5 je třeba brát s rezervou především u sloupců Pt 4, Pt 5 a Pt 6, jelikož k výpočtu se předpokládá znalost koncentrace, která je ale u těchto vzorků nižší, než jsme předpokládali. Protože naměřená koncentrace platiny mezi vzorky ve sloupcích Pt 3 a Pt 4 klesla, ale maximální výkon vzrostl, dostáváme logicky veliké hodnoty maximálního specifického výkonu. Pokud by koncentrace podle předpokladu rostla s počtem použitých platinových plíšků, hodnoty maximálního specifického výkonu by byly obecně nižší. Vůbec největšího maximálního specifického výkonu jsme dosáhli při depozici Pt-CeO_x na nGDL+CN_x substrát v Ar/O₂ atmosféře s jedním platinovým plíškem.

Bez ohledu na tento problém jsou dosažené specifické výkony nad hodnotou 500 kW/g Pt vůbec nejvyšší, které kdy byly v naší laboratoři díky vrstvám Pt-CeO_x na uhlíkovém substrátu použitých na anodové straně palivového článku naměřeny.

Nicméně je třeba zmínit, že pro nízké koncentrace platiny je výkon palivového článku málo stabilní, jak je ukázáno na obrázku 34 a). Vrstvy na anodové straně vykazovaly stabilní výkony až od čtyř až pěti použitých platinových plíšků (obrázek 34 b)). Vzhledem k tomu, že stabilita palivových článků nebyla předmětem zkoumání v této práci, podrobná měření jsem v tomto směru neprováděl. Ale i při relativně krátkém sledování vývoje výkonu článku (1-2 dny) jsem pozoroval pokles výkonu právě u všech zmíněných vzorků s počtem platinových plíšků Pt 1 – Pt 3.



Obrázek 34: Ukázky měření I-V křivek a výkonostních křivek. a) Palivový článek s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na substrát nGDL+CN_x v Ar atmosféře se dvěma platinovými plíškami, b) Palivový článek s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na substrát nGDL+CN_x v Ar/O₂ atmosféře se šesti platinovými plíškami.

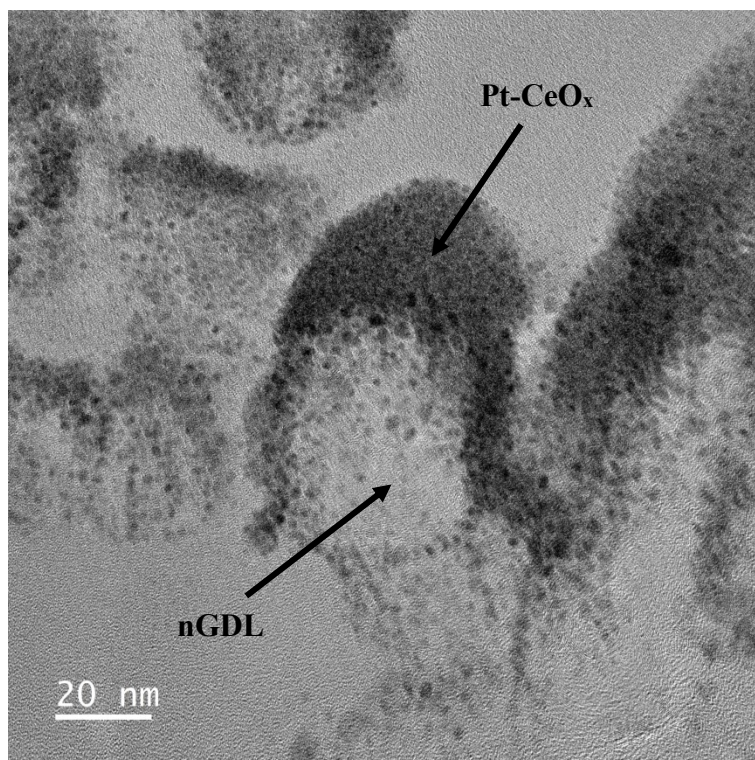
Diskuze

V rámci práce bylo připraveno a zkoumáno 24 vzorků vrstev Pt-CeO_x na dvou typech nosičů nGDL a nGDL+CN_x. Studium morfologie potvrdilo, že vzorky deponované ve směsi argonu a kyslíku vykazovaly větší poréznost oproti těm deponovaným pouze v argonu. Tento jev se zeslabuje se vzrůstajícím počtem použitých platinových plíšků při depozici Pt-CeO_x.

Vliv morfologie vrstev Pt-CeO_x na výkon palivového článku lze dobře sledovat u vzorků se substrátem nGDL+CN_x. Platí zde pravidlo, že čím poréznější vrstva, tím větší výkon. Rozdíl mezi výkony vzorků připravených v různých atmosférách je ještě umocněný jevem, kdy při depozici Pt-CeO_x na nGDL+CN_x v argonové atmosféře kyslík z oxidu ceru nestačí k dostatečnému odleptávání elektricky nevodivé vrstvy CN_x, čímž se izoluje katalytická vrstva.

Ukázalo se však, že morfologie není navzdory očekávání dominantním faktorem ovlivňujícím výkon palivového článku, neboť při počtu platinových plíšků 4-6 kusů výkon stále roste, i když poréznost vrstev klesá. Například bychom očekávali, že vzorek nGDL+CN_x Ar/O₂ Pt 4 bude vykazovat absolutně nejvyšší výkon ze všech měřených vzorků vzhledem k jeho velmi vysoké poréznosti.

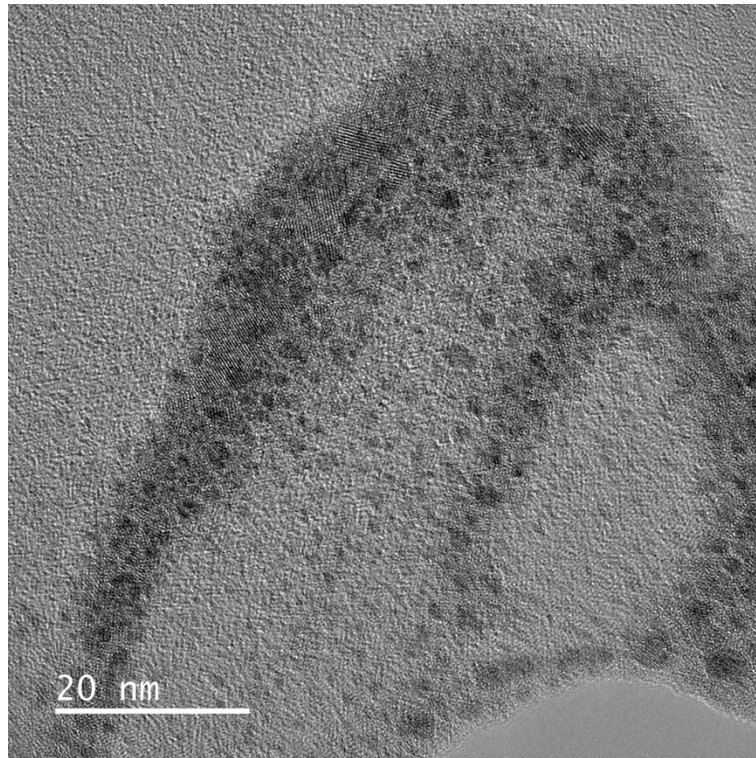
Tyto skutečnosti vedly k dalšímu studiu vrstev. Pro některé vzorky z této práce byly vytvořeny tenké lamely, které umožnily pozorování vrstev Pt/CeO_x v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM). Lamely z těchto vzorků a snímky v TEM vytvořila Mgr. Jaroslava Nováková, Ph.D. Pořízené snímky, jejichž část je na obrázcích 35-39, ukazují, že při naprašování vrstev na povrchu substrátu vznikají velice malé nanočástice oxidu ceru a platiny. Například na snímku na obrázku 35 vidíme vrstvu Pt-CeO_x, která byla naprášena na nGDL ve směsi argonu a kyslíku se šesti plíšky platiny (Pt 6). Nanočástice zde mají v průměru 1-2 nm.



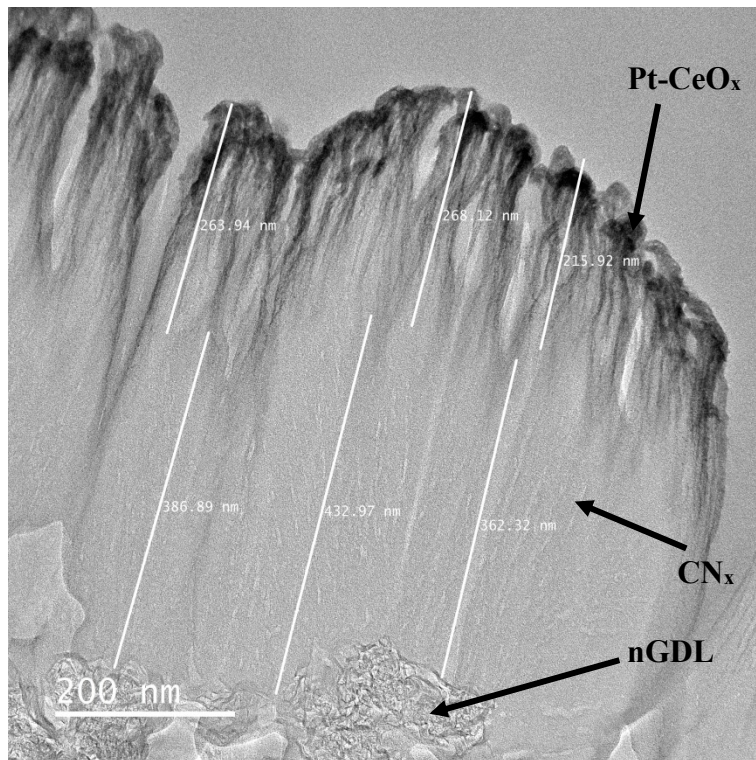
Obrázek 35: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL ve směsi argonu a kyslíku se šesti platinovými plíšky (Pt 6). Zvětšení 250 000x.

Na dalším snímku z TEM (obrázek 36) vidíme strukturu vzorku Pt-CeO_x deponovaným na nGDL+CN_x ve směsi argonu a kyslíku se čtyřmi platinovými plíšky (Pt 4). Snímek opět ukazuje velice jemnou strukturu vzorku a distribuci nanočástic platiny a oxidu ceru na uhlíkovém substrátu. I v tomto případě je velikost nanočástic okolo 1 až 2 nm.

Díky snímkům z TEM se navíc odhalil důvod, proč má zrovna tento vzorek (Pt-CeO_x, nGDL+CN_x, depozice ve směsi argonu a kyslíku s 4 Pt plíšky) tak odlišnou strukturu a proč je výrazně poréznější než ostatní vrstvy, které se pouze lišily počtem použitých platinových plíšků při depozici. Jak je vidět na obrázku 37, vrstva CN_x je i po částečném odleptání během depozice vrstvy Pt-CeO_x výrazně tlustší (cca 550-600 nm) než 200 nm, které jsem chtěl deponovat reaktivním naprašováním v dusíkové atmosféře. Důvod je pravděpodobně ten, že nedlouho po depozici této vrstvy CN_x došlo k závadě na magnetronu BAL-TEC MED020, kde byla tato vrstva naprašena. Při poruše magnetron naprašoval s mnohem vyšším proudem výboje, než uváděl, v důsledku čehož se přehříval a vypadávala pojistka. K tomuto pravděpodobně v určité míře došlo i při naší depozici, pouze bez průvodního jevu výrazného přehřívání a výpadku pojistky.

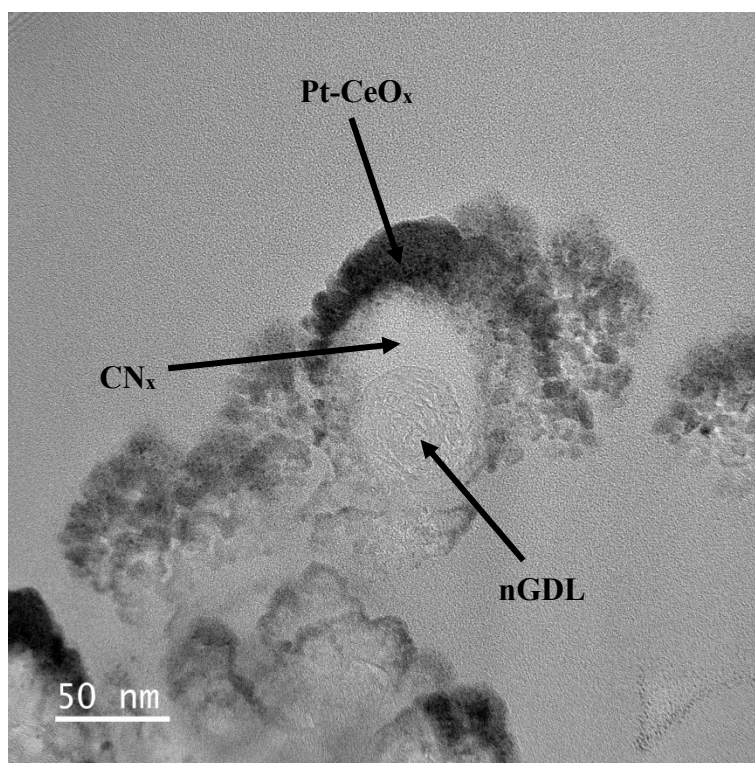


Obrázek 36: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL+CN_x ve směsi argonu a kyslíku se čtyřmi platinovými plíšky (Pt 4). Zvětšení 500 000x.



Obrázek 37: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL+CN_x ve směsi argonu a kyslíku se čtyřmi platinovými plíšky (Pt 4). Zvětšení 50 000x.

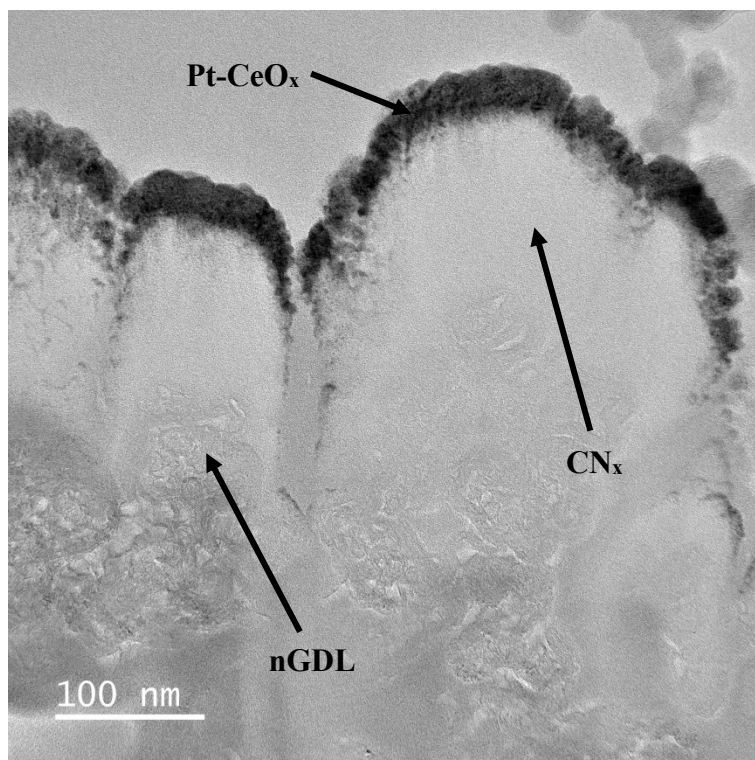
Pro srovnání uvádím na obrázku 38 snímek vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL+CN_x v argonu s pěti platinovými plíšky (Pt 5), kdy CN_x bylo naprášeno po úspěšné opravě magnetronu.



Obrázek 38: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL+CN_x v argonu s pěti platinovými plíšky (Pt 5). Zvětšení 120 000x.

Na obrázku 38 má vrstva CN_x okolo 70 nm, takže z původních 200 nm bylo během depozice Pt-CeO_x odleptáno 130 nm nitrivaného uhlíku. Podobně tlusté vrstvy pozorujeme na obrázku 39, kde je snímek vzorku se substrátem CN_x deponovaným před poruchou magnetronu. Konkrétně jde o vzorek s vrstvou Pt-CeO_x deponovanou na nGDL+CN_x v argonové atmosféře se čtyřmi plíšky platiny (Pt 4). Porovnáním obrázků 38 a 39 můžeme říct, že oprava magnetronu BAL-TEC MED020 byla úspěšná.

Mimo jiné vrstva z obrázku 39 použitá jako anoda v palivovém článku vykázala nulový výkon, viz tabulka 4. Uvedený snímek potvrzuje naše podezření, že je nedostatečně odleptaná vrstva CN_x, a tím, že je elektricky nevodivá, zabraňuje odvodu vzniklých elektronů



Obrázek 39: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO_x deponované na nGDL+CN_x v argonu se čtyřmi platinovými plíškami. Zvětšení 80 000x.

Jak jsme ukázali pomocí snímků z transmisního elektronového mikroskopu, při depozicích katalytické vrstvy Pt-CeO_x magnetronovým naprašováním za výše uvedených podmínek vznikají na povrchu substrátu nanočástice Pt-CeO_x o rozměrech 1-2 nm, kterých je při vyšším počtu použitých platinových plíšků při depozici více. V důsledku toho se výkon stále zvyšuje, přestože se zdá, že celková plocha substrátu klesá, a vrstvy jsou obecně kompaktnější. Zároveň se s počtem platinových plíšků zlepšuje výkonová stabilita testovaného článku.

Zjistili jsme tedy, že kromě vrstev nGDL+CN_x Ar výkon připravených anod s rostoucím počtem platinových plíšků stále roste. Nedostali jsme se ale za pomyslný zlom a výkon nezačal s množstvím platiny klesat, jako tomu bylo v práci [7]. V další fázi výzkumu by proto bylo dobré dále zvyšovat počet použitých platinových plíšků, potažmo koncentraci platiny a ověřit zda výkon článku roste. Také by bylo vhodné měnit tloušťku vrstvy CN_x nebo pokračovat v hledání a zkoumání ideálního substrátu pro depozici katalytických vrstev Pt-CeO_x, jako jsou například uhlíkové saze představené a zkoumané v práci [10].

Pokud by nám však šlo o maximální využití platiny a tedy o co největší specifický výkon palivového článku, bylo by dobré se soustředit na vyřešení otázky stability článku při nižších koncentracích platiny.

Otázkou zůstává, proč s přidáním dalších plíšků koncentrace platiny zjištěná metodou XPS v připravených vrstvách neroste, když maximální dosažený výkon palivového článku je vyšší a morfologie vrstev se mění. Jednou z možných vysvětlení je omezená informační hloubka XPS - pouhých několik nanometrů. Aby bylo možné ověřit množství platiny v připravených vrstvách, bylo by třeba provést měření s mnohem vyšší energií záření – např. metodou HAXPES, která využívá fotonů s energií přibližně 6000 eV a informační hloubka dosahuje několika desítek nanometrů.

Ke kompletnímu pochopení problematiky, které se v této práci věnuji, by bylo vhodné důkladně prozkoumat vliv dalších jednotlivých depozičních parametrů na strukturu a potažmo výkon výsledných vzorků. Například:

- Výkon výboje při depozici
- Deponovaná tloušťka katalytické vrstvy
- Pracovní tlak depozice
- Vzdálenost substrátu od terče
- Náklon substrátu vůči terči

Dále je pak důležité zajistit maximální reprodukovatelnost přípravy katalytických vrstev pro palivové články, abychom zamezili ovlivnění depozice nežádoucími jevy a mohli tak výsledné vzorky mezi sebou porovnávat.

Závěr

V rámci diplomové práce jsem pomocí reaktivního a nereaktivního magnetronového naprašování připravil 24 sérií vzorků, kde jsem použil dva typy substrátu – nGDL a nGDL+CN_x, na které jsem deponoval katalytickou vrstvu Pt-CeO_x ve dvou různých atmosférách – v čistém argonu a ve směsi argonu s kyslíkem, to vše s jedním až šesti platinovými plíšky umístěnými na terči z oxidu ceru. Připravené vzorky jsem zkoumal metodami SEM, XPS a AFM a následně je použil jako anodu v palivovém článku.

Měřením v SEM jsem ověřil, že vzorky deponované ve směsi kyslíku a argonu jsou poréznější než vzorky naprašované v čisté argonové atmosféře. Tento jev však s rostoucím počtem použitých platinových plíšků při depozici klesá. Nejporéznějším byl vzorek Pt-CeO_x/nGDL+CN_x deponovaný ve směsné atmosféře Ar/O₂ se čtyřmi platinovými plíšky (Pt 4), což však bylo z důvodu tlustší vrstvy CN_x oproti ostatním vzorkům, která byla takto neúmyslně připravena z důvodu poruchy magnetronu BAL-TEC MED020, na kterém reaktivní depozice probíhala.

Kvantitativní analýzou změřených XPS spekter jsem určil koncentraci platiny v jednotlivých katalytických vrstvách Pt-CeO_x. Očekávaný nárůst koncentrace platiny s počtem použitých plíšků při depozici vrstev se potvrdil ale pouze u vzorků připravených s 1-3 platinovými plíšky na terči CeO₂. S přidáním dalších plíšků vypočtená koncentrace platiny nerostla, i když, jak se ukázalo při měření ve stanici pro palivové články, skutečná koncentrace byla pravděpodobně vyšší, jelikož maximální dosažený výkon byl vyšší. V pozdějších výpočtech jsem ale přesto použil změřené hodnoty koncentrace platiny, neboť i při opakovaném měření vybraných vzorků metodou XPS byla koncentrace přibližně stejná. Důvod, proč naměřená koncentrace vždy neroste s počtem platinových plíšků zůstává neobjasněný.

Pomocí metody AFM jsem určil nominální tloušťku deponovaných katalytických vrstev. Díky tomuto údaji a údaji o koncentraci jsem pak mohl spočítat zastoupení platiny (loading) ve vzorku, který jsem poté použil jako anodu v palivovém článku.

Ve stanici pro palivové články jsem proměřil všech 24 vzorků a získal množství polarizačních I-V křivek a jim příslušných výkonových křivek. Z těch jsem vybral ty s největším výkonem a porovnával je mezi sebou. Kromě vzorků se substrátem nGDL+CN_x deponovaných v čistém argonu výkon vždy s vyšším počtem použitých

platinových plíšků rostl. Nejvyšších výkonů jsme dosáhli u vzorků deponovaných se šesti platinovými plíškami, kde jsme také dosáhli limitu palivového článku daného použitou komerční katodou a membránou. Při nižších koncentracích jsme pozorovali nejvyšší výkon u vzorků se substrátem nGDL+CN_x deponovaných ve směsi argonu a kyslíku. Při použití pěti plíšků pak byly výkony vzorků nGDL a nGDL+CN_x deponovaných v Ar/O₂ atmosféře srovnatelné. Při použití šesti platinových plíšků byly srovnatelné všechny vzorky kromě nGDL+CN_x deponovaného v čistém argonu.

Vzorky se substrátem nGDL+CN_x deponované v argonové atmosféře dávaly nižší výkon, který dokonce po depozici se čtyřmi platinovými plíškami klesl na nulu. Důvodem bylo nedostatečné odleptávání elektricky nevodivé vrstvy CN_x.

Většina vzorků poskytovala maximální i maximální specifický výkon výrazně vyšší (specifický výkon větší než 500 kW/g Pt), než jsou dosud naměřené a publikované hodnoty pro systém Pt-CeO_x (pro loading 2 μg/cm² platiny byl výkon 0,41 W/cm² a specifický výkon 205 kW/g Pt) [7].

Nejvyšší specifický výkon (výkon vztažený na gram platiny) vykazoval vzorek nGDL+CN_x deponovaný v Ar/O₂ atmosféře s jedním platinovým plíškem, konkrétně 1629 kW/g Pt, avšak výkonová stabilita palivového článku byla malá. To platilo i pro ostatní vzorky deponované s jedním až třemi platinovými plíškami.

Zjistili jsme, že výsledky vysokých výkonů v palivovém článku jsou ovlivněny nejen morfologií vzorků. Očekávali jsme, že nejvyšší výkon dostaneme u nejporéznějšího vzorku, což se však nepotvrdilo, protože výkon rostl se zvyšujícím se počtem platinových plíšků dál. Díky snímkům z transmisního elektronového mikroskopu se ukázalo, že na povrchu substrátu je materiál Pt-CeO_x velice jemně dispergován do podoby nanočástic o velikosti 1-2 nm. Množství nanočástic na povrchu roste s počtem použitých platinových plíšků při depozici, což je zřejmě také jednou z příčin stále rostoucího výkonu.

Další výzkum tohoto systému by se mohl soustředit na zvyšování koncentrace platiny, testování dalších substrátů (například uhlíkové saze), zlepšování reprodukovatelnosti depozic a zkoumání vlivu dalších depozičních parametrů, které jsem v této práci zachovával konstantní.

Závěrem lze říci, že tato práce vnesla další světlo do problematiky přípravy katalytických vrstev systému Pt-CeO_x pro palivové články s protonově vodivou membránou. Nové poznatky v této práci jsou velikým příslibem do budoucnosti a ukazují směr, jakým by se vývoj palivových článků mohl ubírat.

Literatura

- [1] Bruix, A., Lykhach, Y., Matolínová, I., Neitzel, A., Skála, T., Tsud, N., ... & Neuman, K.M. (2014). Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(39), 10525-10530.
- [2] Chung, H. T., Won, J. H., & Zelenay, P. (2013). Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction. *Nature communications*, 4, 1922.
- [3] Efficient Metal-Free Oxygen Reduction in Alkaline Medium on High-Surface-Area Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons Made from Ionic Liquids and Nucleobases
- [4] Perma Pure, L. L. C. Nafion: Physical and Chemical Properties. Perma Pure, 2017 [online]. Dostupné z: <http://www.permapure.com/tech-notes/key-concepts/nafion-physical-and-chemical-properties/>
- [5] Durst Julien, Etude du vieillissement des assemblages membrane - électrodes pour piles a combustible basse température. PhD Thesis. Université de Grenoble, 2012
- [6] Litster, S., & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1), 61-76.
- [7] Fiala, R., Figueroba, A., Bruix, A., Vaclavu, M., Rednyk, A., Khalakhan, I., ... & Matolinova, I. (2016). High efficiency of Pt₂₊-CeO₂ novel thin film catalyst as anode for proton exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 262-270.
- [8] Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J. M., Haddon, R. C., & Yan, Y. (2004). Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes. *Nano letters*, 4(2), 345-348.
- [9] Dubau, M., Lavková, J., Khalakhan, I., Haviar, S., Potin, V., Matolín, V., & Matolínová, I. (2014). Preparation of magnetron sputtered thin cerium oxide films with a large surface on silicon substrates using carbonaceous interlayers. *ACS applied materials & interfaces*, 6(2), 1213-1218.
- [10] Khalakhan, I., Fiala, R., Lavková, J., Kúš, P., Ostroverkh, A., Václavů, M., ... & Matolín, V. (2016). Candle Soot as Efficient Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst. *Fuel Cells*, 16(5), 652-655.

- [11] Armstrong, G. (2013). Single-atom catalysis: Only a supporting role. *Nature chemistry*, 5(10), 809.
- [12] Bera P., Gayen A., Hegde M. S., Lalla N. P., Spadaro L., Frusteri F., & Arena F. (2003). Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(25), 6122-6130.
- [13] Matolín, V., Matolínová, I., Vaclavu, M., Khalakhan, I., Vorokhta, M., Fiala, R., ... & Potin, V. (2010). Platinum-doped CeO₂ thin film catalysts prepared by magnetron sputtering. *Langmuir*, 26(15), 12824-12831.
- [14] Haviar, S., Dubau, M., Lavková, J., Khalakhan, I., Potin, V., Matolín, V., & Matolínová, I. (2014). Investigation of Growth Mechanism of Thin Sputtered Cerium Oxide Films on Carbon Substrates. *Science of Advanced Materials*, 6(6), 1278-1285.
- [15] Negro E., & Di Noto V. (2008). Polymer electrolyte fuel cells based on bimetallic carbon nitride electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, 178(2), 634-641.
- [16] Di Noto V., Negro E., Gliubizzi R., Lavina S., Pace G., Gross S., & Maccato C. (2007). A Pt-Fe Carbon Nitride Nano-electrocatalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells and Direct-Methanol Fuel Cells: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies. *Advanced Functional Materials*, 17(17), 3626-3638.
- [17] Dubau M., Lavková J., Khalakhan I., Haviar S., Potin V., Matolín V., & Matolínová I. (2014). Preparation of magnetron sputtered thin cerium oxide films with a large surface on silicon substrates using carbonaceous interlayers. *ACS applied materials & interfaces*, 6(2), 1213-1218.
- [18] Magnetron sputtering at FC test station, 2017 [online]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/sputtering-solo1>, 2017
- [19] Kelly, P. J., & Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172.
- [20] Musil, J., & Kadlec, S. (1990). Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. *Vacuum*, 40(5), 435-444.
- [21] Musil, J., Baroch, P., Vlček, J., Nam, K. H., & Han, J. G. (2005). Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin solid films*, 475(1), 208-218.
- [22] Van Dijk, K., Schaeken, H. G., Wolke, J. C. G., Maree, C. H. M., Habraken, F. H. P. M., Verhoeven, J., & Jansen, J. A. (1995). Influence of discharge power level on the properties of hydroxyapatite films deposited on Ti6Al4V with RF magnetron sputtering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 29(2), 269-276.

- [23] Kwak, D. J., Park, M. W., & Sung, Y. M. (2008). Discharge power dependence of structural and electrical properties of Al-doped ZnO conducting film by magnetron sputtering (for PDP). *Vacuum*, 83(1), 113-118.
- [24] Schiller, S., Goedicke, K., Reschke, J., Kirchhoff, V., Schneider, S., & Milde, F. (1993). Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*, 61(1-3), 331-337.
- [25] Scherer, M., Schmitt, J., Latz, R., & Schanz, M. (1992). Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(4), 1772-1776.
- [26] Sproul, W. D., Graham, M. E., Wong, M. S., Lopez, S., Li, D., & Scholl, R. A. (1995). Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3), 1188-1191.
- [27] Kelly, P. J., Abu-Zeid, O. A., Arnell, R. D., & Tong, J. (1996). The deposition of aluminium oxide coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 86, 28-32.
- [28] Egerton, Ray. Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer Science + Business Media, New York, USA, 2007. ISBN-13: 978-0387-25800-0.
- [29] Elektronová mikroskopie pro biology, kapitola 7.2 - Tvorba obrazu, <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/>, 2017
- [30] Mironov, V. L. (2004). Fundamentals of scanning probe microscopy. Moscow: Technosfera, 144.
- [31] Meyer, E. R. N. S. T. (1992). Atomic force microscopy. Progress in surface science, 41(1), 3-49.
- [32] Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2003). An introduction to surface analysis by XPS and AES. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, by John F. Watts, John Wolstenholme, pp. 224. ISBN 0-470-84713-1. Wiley-VCH, May 2003., 224.
- [33] Chusuei, C. C. & Goodman, D. W. (2002). X-ray photoelectron spectroscopy. Encyclopedia of physical science and technology, 17, 921-938.
- [34] Paterson, E., & Swaffield, R. (1994). X-ray photoelectron spectroscopy. In Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods (pp. 226-259). Springer Netherlands.
- [35] Yeh, J. J. (1993). *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters*. Gordon & Breach Science Publ.; AT&T Bell Laboratories.

- [36] SIGRACET[®] gas diffusion layer, 2017 [online]. Dostupné z: http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/su/fuel-cell-components/White-Paper-SIGRACET-GDL-for-Fuel-Cells.pdf
- [37] Fiala, R., Vaclavu, M., Vorokhta, M., Khalakhan, I., Lavkova, J., Potin, V., ... & Matolin, V. (2015). Proton exchange membrane fuel cell made of magnetron sputtered Pt–CeO_x and Pt–Co thin film catalysts. *Journal of Power Sources*, 273, 105-109.
- [38] Lavkova, J., Khalakhan, I., Chundak, M., Vorokhta, M., Potin, V., Matolin, V., & Matolinova, I. (2015). Growth and composition of nanostructured and nanoporous cerium oxide thin films on a graphite foil. *Nanoscale*, 7(9), 4038-4047.
- [39] KolXPD, 2017 [online]. Dostupné z: <http://www.kolibrik.net/science/kolxpd/>
- [40] Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters, 2017 [online]. Dostupné z <https://vuo.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>
- [41] Calculation of catalyst layer parameters, 2017 [online]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/vypocty_online/

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma palivového článku s protonově vodivou membránou (PEMFC), převzato z [6].....	3
Obrázek 2: Vrstvy na bázi uhlíku: a) amorfni uhlík, b) uhlíkové nanotrubičky [8], c) CN_x , d) uhlíkové saze [10].....	4
Obrázek 3: a) Schéma ukotvení iontu platiny Pt^{2+} (modrý) mezi čtyřmi atomy kyslíku (červené) na fazetě {100} nanočástice oxidu ceru (běžový). b) XPS spektrum Pt 4f vrstvy Pt-CeO _x připravené magnetronovým naprašováním, převzato z [1].....	5
Obrázek 4: Schématický průřez magnetronu s rotační symetrií. Červeně jsou vyznačeny siločáry elektrického a modře magnetického pole, převzato z [18].....	7
Obrázek 5: Znázornění a porovnání tří typů magnetronového naprašování. a) Konvenční vyvážené naprašování, b) a c) nevyvážené magnetronové naprašování typu 1, respektive typu 2, převzato z [19].....	8
Obrázek 6: Grafy závislosti depoziční rychlosti a) na tlaku b) na toku reaktivního plynu, převzato z [21].	10
Obrázek 7: Schéma elektronového mikroskopu, převzato z [28].....	12
Obrázek 8: Schéma elektronového děla, převzato z [28].....	13
Obrázek 9: Excitační objem, převzato z [29].....	16
Obrázek 10: a) Závislost výtěžku SE na úhlu dopadu primárního svazku. b) Ilustrace tvorby topografické informace. Pevzato z [28].	17
Obrázek 11: Schéma optického systému pro detekci ohybu kantilévru, převzato z [30].....	18
Obrázek 12: Ilustrace kontaktního módu konstantní výšky, převzato z [30].....	18
Obrázek 13: Ilustrace kontaktního módu konstantní síly, převzato z [30].	19
Obrázek 14: Diagram závislosti síly na vzdálenosti dvou interagujících objektů, vyznačen je také časový průběh nucených kmitů hrotu, převzato z [30].....	20
Obrázek 15: Schéma fotoelektrického jevu, převzato z [33].	21
Obrázek 16: Střední volná dráha elektronů v pevné látce, převzato z [33].	22
Obrázek 17: Schéma hemisférického analyzátoru, převzato z [33].....	24
Obrázek 18: a) CeO ₂ terč s pěti platinovými plíšky. b) Schéma umístění vzorků na držáku během naprašování vrstvy Pt-CeO _x	28

Obrázek 19: Vrstvy Pt-CeO _x deponované v Ar a Ar/O ₂ atmosféře na substráty nGDL a nGDL+CN _x při různém počtu platinových plíšků umístěných na terči. Snímky pořízené SEM o velikosti jednoho okna 0,5 μm x 0,5 μm. Měřítka je u všech snímků stejné a vyznačené na spodních obrázcích.	30
Obrázek 20: Vrstvy Pt-CeO _x deponované v Ar a Ar/O ₂ atmosféře na substráty nGDL a nGDL+CN _x při různém počtu platinových plíšků umístěných na terči. Snímky pořízené SEM o velikosti jednoho okna 1 μm x 1 μm. Měřítka je u všech snímků stejné a vyznačené na spodních obrázcích.	31
Obrázek 21: Snímky získané pomocí SEM. Vrstva Pt-CeO _x deponovaná na nGDL+CN _x v argonové atmosféře při použití 4 plíšků platiny. a) Velikost okna 0,5 μm x 0,5 μm , b) velikost okna 1 μm x 1 μm.	32
Obrázek 22: Snímek pořízený SEM. Katalyzátor Pt-CeO _x naprášeného na substrát nGDL+CN _x v Ar/O ₂ atmosféře při použití 4 plíšků platiny. a) Velikost okna 3 μm x 3 μm, b) velikost okna 10 μm x 10 μm.	32
Obrázek 23: Široké spektrum XPS získané z vrstvy Pt-CeO _x na křemíku.	33
Obrázek 24: Ukázky naměřených spekter XPS prvků platiny, kyslíku a ceru.	34
Obrázek 25: Snímek z AFM. Vlevo povrch křemíku a vpravo vrstva Pt-CeO _x . Obrázek má rozměr 10 μm x 10 μm.	37
Obrázek 26: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO _x deponovanou na substrát nGDL v argonové atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.	40
Obrázek 27: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO _x deponovanou na substrát nGDL v Ar/O ₂ atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.	41
Obrázek 28: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO _x deponovanou na substrát nGDL+CN _x v argonové atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny.	41
Obrázek 29: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO _x deponovanou na substrát nGDL+CN _x v Ar/O ₂ atmosféře. Křivky jsou vyneseny pro různý počet použitých plíšků platiny...	42
Obrázek 30: Graf závislosti maximálního výkonu palivového článku na počtu platinových plíšků použitých při depozici katalytické vrstvy Pt-CeO _x na anodě. Křivky jsou vyneseny pro všechny typy substrátů a depoziční atmosféry Ar a Ar/O ₂	43

Obrázek 31: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku pro katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované s jedním platinovým plíškem (Pt 1) na všechny druhy substrátů a pro různá složení atmosfér.....	44
Obrázek 32: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku pro katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované se čtyřmi platinovými plíškami (Pt 4) na všechny druhy substrátů a pro různá složení atmosfér.....	44
Obrázek 33: Polarizační I-V křivky a výkonové křivky palivového článku pro katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované se čtyřmi platinovými plíškami (Pt 5) na všechny druhy substrátů a pro různá složení atmosfér.....	45
Obrázek 34: Ukázky měření I-V křivek a výkonostních křivek. a) Palivový článek s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO _x deponovanou na substrát nGDL+CN _x v Ar atmosféře se dvěma platinovými plíškami, b) Palivový článek s anodou tvořenou katalytickou vrstvou Pt-CeO _x deponovanou na substrát nGDL+CN _x v Ar/O ₂ atmosféře se šesti platinovými plíškami.	48
Obrázek 35: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované na nGDL ve směsi argonu a kyslíku se šesti platinovými plíškami (Pt 6). Zvětšení 250 000x.....	50
Obrázek 36: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované na nGDL+CN _x ve směsi argonu a kyslíku se čtyřmi platinovými plíškami (Pt 4). Zvětšení 500 000x.....	51
Obrázek 37: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované na nGDL+CN _x ve směsi argonu a kyslíku se čtyřmi platinovými plíškami (Pt 4). Zvětšení 50 000x.....	51
Obrázek 38: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované na nGDL+CN _x v argonu s pěti platinovými plíškami (Pt 5). Zvětšení 120 000x.....	52
Obrázek 39: TEM snímek lamely z katalytické vrstvy Pt-CeO _x deponované na nGDL+CN _x v argonu se čtyřmi platinovými plíškami. Zvětšení 80 000x.....	53

Seznam tabulek

Tabulka 1: Koncentrace platiny ve vrstvách Pt-CeO _x získaná kvantitativní analýzou XPS spekter.....	35
Tabulka 2: Nominální tloušťka deponovaných vrstev Pt-CeO _x	37
Tabulka 3: Hmotnostní zastoupení platiny ve vrstvách Pt-CeO _x . Uvedené hodnoty jsou v jednotkách μg/cm ²	38
Tabulka 4: Maximální výkon palivového článku. Uvedené hodnoty jsou v jednotkách W/cm ²	46
Tabulka 5: Maximální specifický výkon palivového článku. Uvedené hodnoty jsou v jednotkách kW/g Pt.	46

Seznam použitých zkratk

- PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Palivový článek s protonově vodivou membránou)
- SEM – Scanning Electron Microscopy (Microscope) (Skenovací elektronový mikroskop)
- AFM – Atomic Force Microscopy (Microscope) (Mikroskop atomárních sil)
- XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie)
- PFSA – Perfluorosulfonic acid
- GDL – Gas Diffusion Layer (Plynově difuzní vrstva)
- nGDL – nano Gas Diffusion Layer (Plynově difuzní vrstva s další vrstvou nanočástic amorfního uhlíku)
- RF – Radiofrekvenční (výboj)
- BSE – Back-scattered Electron (Zpětně odražené elektrony)
- SE – Secondary Electron (Sekundární elektron)
- EDX – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (energievě disperzní rentgenová spektroskopie)
- UHV – Ultra High Vacuum (Ultravysoké vakuum, v řádu 10^{-6} Pa)
- CMA – Cylindrical Mirror Analyzer (Válcový zrcadlový analyzátor)
- HSA – Hemisphere Analyzer (Hemisférický analyzátor)
- AES – Augerova elektronová spektroskopie
- CRR – Constant Retard Rate (Konstantní zpomalovací poměr)
- UPS – Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Fotoelektronová spektroskopie v ultrafialové oblasti)
- ISS – Ion Scattering Spectroscopy (Spektroskopie rozptýlených iontů)
- XPD – X-ray Photoelectron Diffraction (Rentgenová fotoelektronová difrakce)
- TEM – Transmission Electron Microscopy (Microscope) (Transmisní elektronový mikroskop)