

Univerzita Karlova
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Martin Orság



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Martin Orság

Bimetalické katalyzátory na bázi Pt pro palivové články s polymerní
membránou připravené magnetronovým naprašováním

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a plazmatu

Praha 2023

Rád bych poděkoval všem pedagogům, kteří mi pomáhali budovat znalosti obecné fyziky i spolužákům, kteří studiem kráčeli po mém boku, jakož i rodičům, kteří mě psychicky podporovali. Zvláště bych chtěl poděkovat vedoucímu práce doc. Mgr. Ivanu Khalakhanovi, Ph.D. za nekonečnou trpělivost, za užitečné rady i cenné připomínky. Také bych chtěl poděkovat Mgr. Athiře Lekshmi Mohandas Sandhya a Mgr. Xianxian Xie za obětavou spolupráci v laboratoři. Mé díky si zaslouží také Miquel Gamon Rodriguez a Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D.

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 3. 5. 2023

podpis

Martin Orság

Název práce: Bimetalické katalyzátory na bázi Pt pro palivové články s polymerní membránou připravené magnetronovým naprašováním

Autor: Martin Orság

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Abstrakt: Využívání fosilních paliv spustilo změnu klimatu spojenou s riziky extrémních veder, zvedání hladin moří, vymírání živočišných druhů a dalších katastrof. Proto je nutné přejít k uhlíkově neutrální ekonomice. Vodíkem poháněné palivové články s polymerní membránou (PEMFC) mohou sloužit k pohonu dopravních prostředků bez škodlivých emisí. Hlavní překážkou jejich širšího rozšíření spočívá na jejich katodové straně, kde probíhá pomalá reakce redukce kyslíku (ORR). Kvůli tomu potřebují katody PEMFC velké množství drahého platinového katalyzátoru, který navíc pracuje v agresivním korozivním prostředí. Tato práce prozkoumává možnosti nahrazení platiny bimetalickou slitinou platiny s levnějším kovem.

Bimetalické katalyzátory Pt–Co, Pt–Cu a Pt–Y o různém složení (Pt₇₅M₂₅, Pt₅₀M₅₀ a Pt₂₅M₇₅) byly připraveny magnetronovým naprašováním. Katalyzátory byly důkladně charakterizovány a jejich aktivita a stabilita byly testovány. Výsledky ukazují, že nahrazení platiny bimetalickou slitinou může výrazně zvýšit specifickou výkonovou aktivitu katodového katalyzátoru v PEMFC. Na druhou stranu jsou bimetalické katalyzátory náchylnější k degradaci, zejména při nízkých koncentracích Pt. Nicméně bimetalické katalyzátory se složením Pt₇₅M₂₅ vykazují slibnou kombinaci aktivity a stability.

Klíčová slova: Palivový článek s polymerní membránou (PEMFC), magnetronové naprašování, bimetalické slitiny

Title: Pt-based bimetallic catalysts for polymer membrane fuel cells prepared by magnetron sputtering

Author: Martin Orság

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.

Abstract: The use of fossil fuels has started a climate change connected to risks such as extreme heatwaves, rising sea level, extinction of species and other catastrophes. That's why it's necessary to move to carbon neutral economics. Hydrogen fueled proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) can power vehicles without emitting dangerous emissions. The main obstacle to their widespread use resides on its cathode side where a sluggish oxygen reduction reaction takes place. Because of that, PEMFC cathodes require large amount of expensive platinum catalyst which moreover operates under aggressive corrosive environment. This thesis explores the possibilities of replacing platinum with a bimetallic alloy of platinum and a cheaper metal.

Pt-Co, Pt-Cu and Pt-Y bimetallic catalysts of different compositions ($\text{Pt}_{75}\text{M}_{25}$, $\text{Pt}_{50}\text{M}_{50}$ and $\text{Pt}_{25}\text{M}_{75}$) were prepared by magnetron sputtering. The catalysts were thoroughly characterized and their activity and stability were tested. The results show that replacing platinum with a bimetallic alloy can significantly increase the specific power activity of the cathode catalyst in PEMFC. On the other hand, bimetallic catalysts, especially those with lower amount of Pt, are more prone to degradation. Nevertheless, bimetallic catalysts with $\text{Pt}_{75}\text{M}_{25}$ composition showed a promising activity-stability combination.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), magnetron sputtering, bimetallic alloys

Obsah

Úvod	1
1. Teoretická část.....	2
1.1. Palivové články s polymerní membránou	2
1.2. Bimetalické katalyzátory	5
1.3. Příprava katalyzátorů.....	9
2. Experimentální metody	11
2.1. Magnetronové naprašování	11
2.2. Řádkovací elektronový mikroskop.....	13
2.3. Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie	16
2.4. Fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření	18
2.5. Cyklická voltametrie	19
2.6. Testovací stanice pro palivové články	21
3. Výsledky.....	23
3.1. Příprava vzorků	23
3.2. Charakterizace morfologie a složení	24
3.3. Měření výkonových charakteristik palivových článků	31
3.4. Stabilita bimetalických katalyzátorů	35
Diskuse	39
Závěr.....	41
Seznam použité literatury	42
Seznam tabulek	50
Seznam obrázků	51
Seznam použitých zkratk.....	54

Úvod

Lidmi způsobené změny klimatu zahrnující globální oteplování způsobují mimo jiné častější vlny veder, sucha a požáry, zvyšování hladiny moře a tání ledovců, mají dalekosáhlé negativní dopady na mořské i pozemní ekosystémy. Ohrožují dostupnost potravin a vody, jakož i fyzické a mentální zdraví lidí [1]. K omezení změn klimatu je nutná výrazná redukce emisí skleníkových plynů [2]. S ohledem na to je součástí politiky Evropské unie Zelená dohoda pro Evropu, jejímž cílem je dosažení bezemisní ekonomiky do roku 2050 [3].

Podle výše zmíněné Zelené dohody je vodík vnímán jako klíčový prvek, který bude sloužit jako hlavní nosič energie v době, kdy budou zcela opuštěna fosilní paliva a obnovitelné zdroje energie nebudou schopny pokrýt požadované potřeby. Palivové články s polymerní membránou (*proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) jsou vhodnou vodíkovou technologií díky jejich nízkým provozním teplotám, vysoké efektivitě a snadné manipulaci s nimi [4]. V současné době jsou PEMFC intenzivně vyvíjeny a jejich komercializace začíná. Osobní automobily používající PEMFC jsou již prodávány společnostmi Honda, Toyota a Hyundai [5]. PEMFC mohou být využity i v letectví, nákladních automobilech, autobusech, vlacích a na lodích [5]. Mohou být použity i ke skladování energie, kdy je přebytečná energie vyprodukovaná v době maxima výroby elektrické energie uložena a spotřebována v době vysoké poptávky po energii [6]. Vzhledem k četným výhodám palivových článků napříč různými sektory, globální investici spolu s iniciativou zelené energie lze očekávat, že trh s vodíkovými palivovými články bude v blízké budoucnosti svědkem fenomenálního růstu.

I přes začínající komercializaci a velký potenciál není široké rozšíření PEMFC bez problémů. Vedle těch obecnějších, jako jsou výroba vodíku a nedostatečně rozvinutá vodíková infrastruktura, stále existují dvě hlavní překážky, a to relativně vysoké náklady a omezená životnost PEMFC [5]. Vysoké náklady jsou dány převážně cenou platiny, která se používá jako katalyzátor [5]. Proto je nutné snížit množství použité platiny při zachování výkonu palivového článku. Tato práce si klade za cíl prozkoumat možnosti nahrazení čisté platiny vhodnou slitinou platiny s dalším, levnějším, kovem, a to testováním výkonu palivových článků s různými bimetalickými katalyzátory a zkoumáním opotřebování katalyzátorů.

1. Teoretická část

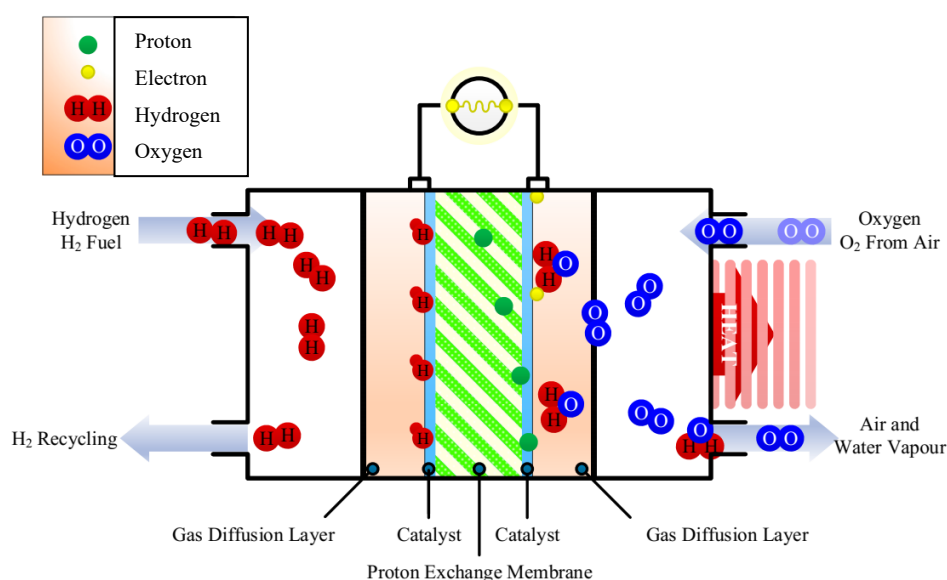
1.1. Palivové články s polymerní membránou

Palivové články jsou zařízení, která umožňují přeměnu chemické energie vodíku na elektrickou v jednom kroku, a to elektrochemickým procesem [6]. Od baterií se liší v tom, že reaktanty (vodík a kyslík/vzduch) nejsou dlouhodobě uloženy v daném zařízení, ale jsou za chodu palivového článku průběžně dodávány z externího zdroje podobně jako do spalovacího motoru [6]. Výhodou palivových článků je jejich vysoká efektivita, která je dána přeměnou chemické energie přímo na elektrickou energii (za vzniku tepla jako vedlejšího produktu reakce), zatímco ve spalovacích motorech se chemická energie paliva mění výhradně na teplo, které je tepelným strojem částečně přeměněno na užitečnou práci [6].

Palivové články s polymerní membránou slouží k získávání elektrické energie reakcí vodíku s kyslíkem podle rovnice [4]



Rovnice této chemické reakce je identická s rovnicí spalování vodíku, ale vodík a kyslík zde na rozdíl od spalování nejsou v přímém kontaktu [6].



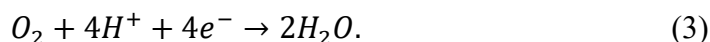
Obrázek 1: Skladba a princip PEMFC. Převzato z [7].

PEMFC se skládá z několika vrstev (viz obr. 1) [7]. Zcela uprostřed se nachází polymerní membrána tvořená nafionem nebo podobným polymerem vodivým pouze pro protony [4].

Nejblíže membráně se nachází katalyzátor ve formě nanočástic, který je založen na platině [6]. Ten se používá na anodové i katodové straně palivového článku. Snižuje bariéru pro chemické reakce probíhající na anodě, respektive katodě. Na anodě vodíkového palivového článku se jedná o protonizaci vodíku (*hydrogen oxidation reaction*, HOR) [4]:

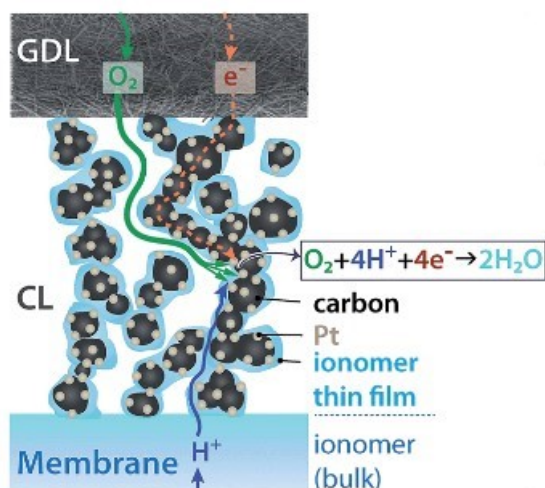


Na katodě probíhá reakce redukce kyslíku (*oxygen reduction reaction*, ORR) [4]:



Protony prostupují skrze membránu, zatímco elektrony procházejí elektrickým obvodem, kde může být elektrický proud využit různými spotřebiči [6].

Katalyzátor je obvykle umístěn na nosiči (viz obr. 2), který reguluje velikost nanočástic katalyzátoru, slouží k ukotvení nanočástic a vyznačuje se elektronovou i protonovou vodivostí [6]. Běžně jsou používány nosiče na bázi uhlíku [6].



Obrázek 2: Funkce nosiče katalyzátoru. Převzato z [8].

Nosič katalyzátoru je umístěn na plynově difuzní vrstvě (*gas diffusion layer*, GDL). Tato porézní vrstva umožňuje proudění plynů a odvod vody, která vzniká na katodě, vede elektrony a slouží jako mechanická podpora [4]. GDL se skládá z vláken, obvykle uhlíkových, a je pokryta hydrofobním materiálem, například polytetrafluorethylenem neboli teflonem [4]. Je nejčastěji ve formě uhlíkového papíru, méně často ve formě uhlíkového textilu [6]. Přítomnost teflonu zabraňuje zaplavení palivového článku vodou a následnému přerušení toku plynů ke katalyzátoru [4].

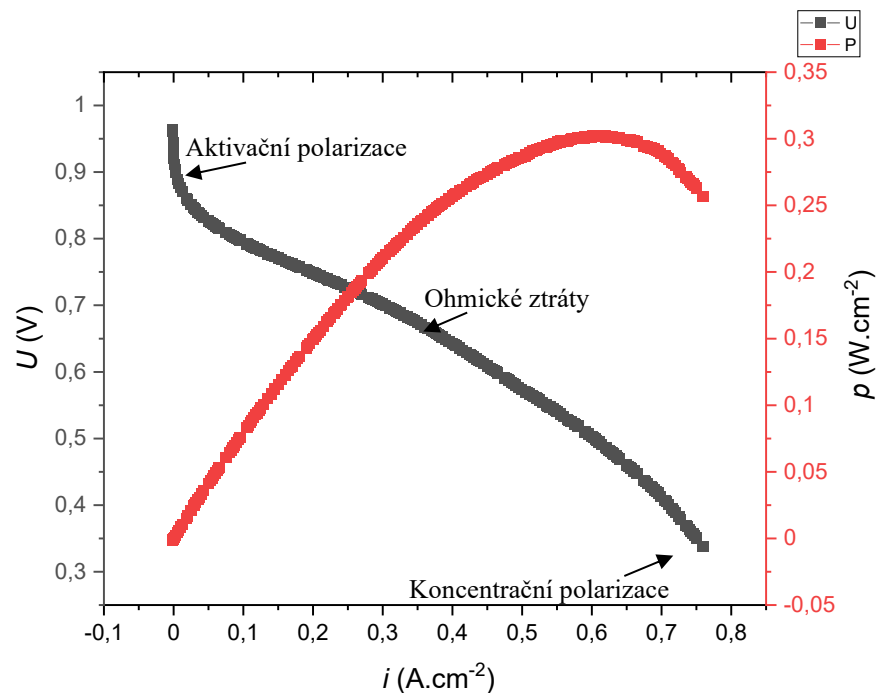
Plyny jsou ke GDL přiváděny kanálky v bipolárních deskách. Kanálky jsou ve tvaru obdélníkové vlny, čímž je prodloužena cesta pro plyny [4].

Účinnost PEMFC se zpravidla pohybuje mezi 30 a 50 %. Teoretický limit je dán poměrem Gibbsovy volné energie a entalpie [6]

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \approx 0,83. \quad (4)$$

Této účinnosti reálně není dosaženo a skutečná účinnost je přímo úměrná napětí na palivovém článku, které nikdy nedosahuje ideální hodnoty [4]. V palivovém článku také není dosahováno 100% konverze vodíku a kyslíku na vodu [4]. Reálná voltampérová charakteristika (viz obr. 3) se vyznačuje poklesem napětí při zvyšování odebíraného proudu, přičemž tento pokles je dán aktivační polarizací, ohmickým odporem a koncentrační polarizací [9]. Ideální voltampérová charakteristika by byla konstantní funkcí.

Při nízkých proudech je hlavním důvodem poklesu napětí aktivační polarizace, kdy je nutné překonat aktivační energii reakce [4]. Tuto oblast voltampérové charakteristiky ovlivňují vlastnosti katalyzátoru [4]. Při dalším zvyšování proudu dochází k pomalejšímu poklesu napětí vlivem ohmických ztrát, tedy odporu elektrod a vnitřního iontového odporu elektrolytu [4]. Při dalším zvyšování odebíraného proudu je dosaženo hranice možností přísunu reaktantů do palivového článku a napětí na palivovém článku strmě klesá k nule [4].



Obrázek 3: Voltampérová a výkonová charakteristika palivového článku.

Při studiu charakteristik palivového článku nás zajímá jeho výkon, který chceme maximalizovat. Hustotu výkonu lze vypočítat podle vztahu

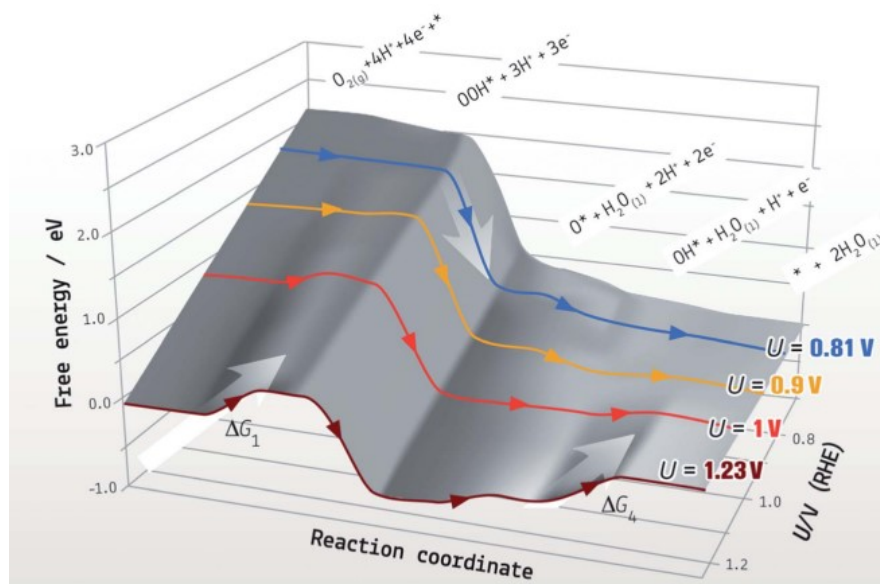
$$p = U i \quad (5)$$

Výkon dosahuje maxima při vysokých hodnotách proudové hustoty (viz obr. 3). Zároveň se však snižuje účinnost palivového článku vlivem snížení napětí [4]. Může také docházet k nežádoucím oscilacím proudové hustoty [4]. Při provozu palivového článku je obvykle volen kompromis, kdy je pracovní bod zvolen při hodnotách proudu o něco nižších, než pro jaké je dosahováno maximálního výkonu [4]. Vyšší účinnost palivového článku při nižší zátěži je jednou z výhod, které palivové články mají oproti spalovacím motorům, jejichž účinnost při snížení zátěže klesá [4].

1.2. Bimetalické katalyzátory

Jak již bylo zmíněno, v katalyzátorech pro palivové články je používána platina, což je hlavním důvodem vysoké ceny [5]. Cena platiny se nesnižuje s rostoucím množstvím vyrobených palivových článků a množství platiny potřebné pro 2,5 miliardy automobilů poháněných palivovými články při použití současných technologií převyšuje její známé celosvětové zásoby [5]. Těžba platiny navíc probíhá převážně v geopoliticky nestabilních oblastech [5]. Z těchto důvodů je důležité snížit množství platiny používané v palivových člancích, což je mimo jiné součástí politiky Ministerstva energetiky Spojených států amerických [5]. Pozornost se zaměřuje zejména na katalyzátory ORR na katodě palivových článků, kde se používá větší množství platiny. Množství platiny na katodě se pohybuje kolem $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, zatímco na anodě lze snížit používané množství platiny až na $0,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ bez měřitelných kinetických ztrát [10]. Důvodem je velmi rychlá kinetika anodové reakce ve srovnání s katodovou [11]. ORR tvoří přibližně dvě třetiny výšky potenciálové bariéry [10]. Slibná cesta ke snížení množství platiny v katalyzátorech spočívá v užití slitin platiny s dalšími prvky [5].

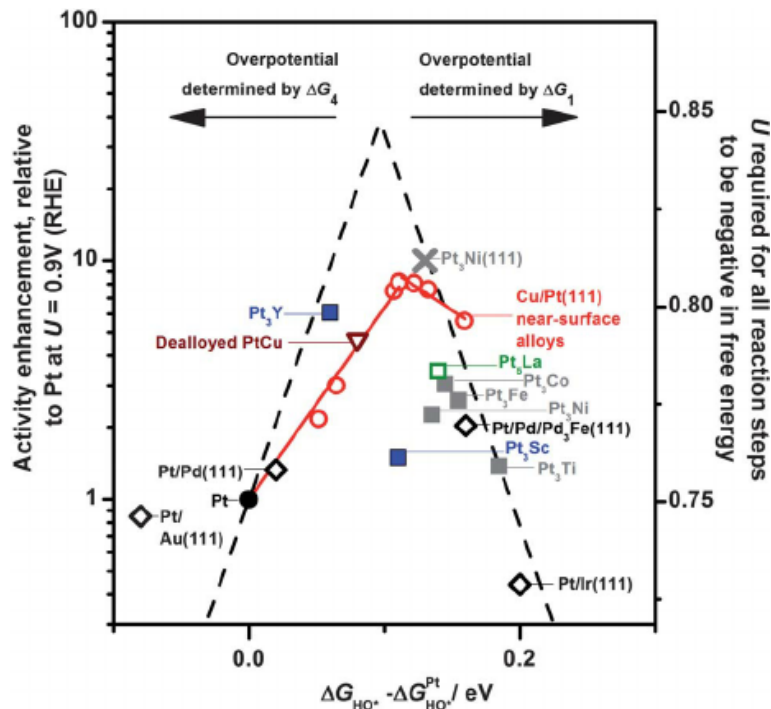
Abychom mohli zvýšit aktivitu katalyzátorů pro ORR, je nutné se podrobně podívat na mechanismus reakce. Reakce se skládá ze čtyř přesunů iontů vodíku ke každé molekule O_2 a vzniká při ní několik různých meziproduktů (viz obr. 4) [10]. Důležité jsou ty části reakce, které mají vysokou aktivační energii, tedy první a čtvrtý krok z obr. 4.



Obrázek 4: Průběh ORR v závislosti na napětí. Vypočítáno pro katalyzátor Pt₇₅Y₂₅. Převzato z [10].

Na povrchu musí dojít k adsorpci kyslíku a zformování skupiny HOO*, což vyžaduje, aby se katalyzátor vázal silně s kyslíkem [10]. Na druhou stranu součástí procesu je redukce skupiny HO*, což vyžaduje slabou vazbu s touto skupinou [10]. Nicméně katalyzátor, ke kterému se silně váže HOO*, též vykazuje silnou vazbu k HO* a ke kyslíku [10]. Pokud se kyslík váže příliš silně, dojde k zaplnění povrchu adsorbovanými OH skupinami [12]. K maximalizaci ORR aktivity je tedy nutné vyvážit sílu vazby s kyslíkem v souladu se Sabatierovým principem [12]. Ta souvisí s pozicí středu d-pásu vůči Fermiho hladině, proto katalyzátory s d-pásem blíže Fermiho hladině vážou kyslík silněji.

Aktivitu katalyzátoru ORR v závislosti na síle vazby ke kyslíku lze vyjádřit vulkánovým grafem (viz obr. 5) [10]. Katalyzátory na pravé straně grafu vážou kyslík příliš silně, na levé příliš slabě. Extrapolací závislostí na obou stranách od vrcholu lze dojít k vlastnostem ideálního katalyzátoru. Platina je ze všech čistých chemických prvků nejbliže vrcholu vulkánového grafu [13].



Obrázek 5: Vulkánový graf popisující závislost ORR aktivity vybraných bimetalických katalyzátorů na vazbě s kyslíkem. Převzato z [10].

Kombinováním platiny s dalším prvkem v rámci slitiny lze vylepšit aktivitu katalyzátoru ORR a přiblížit se k vrcholu vulkánového grafu. Prvky přidané do slitiny ovlivňují elektronovou strukturu platiny ve slitině skrze tři efekty: geometrický, ligandový a shlukový [14]. Často se v bimetalickém katalyzátoru projevují dva, nebo i všechny tři efekty najednou. Geometrické efekty mají delší dosah než efekty ligandové a shlukové, projevují se i přes několik atomových vrstev [14].

Ligandový efekt spočívá v přesunu náboje mezi nestejnými atomy ve slitině [14]. Projevuje se i v případě, že máme do jinak platinového katalyzátoru vloženu monovrstvu jiného kovu těsně pod povrchem [15]. Tato sestava může být použita k omezení ostatních efektů [15].

Shlukový efekt je dán velikostí shluků atomů jednotlivých prvků ve slitině [16]. Aby probíhaly některé reakce, není dostačující podmínkou přítomnost potřebného katalyzátoru, ale na povrchu se musí vyskytovat shluk atomů katalyzátoru o určité kritické velikosti [16]. Například adsorpce vodíku na palladiu vyžaduje dimery Pd a na samostatných atomech Pd neprobíhá [16].

Geometrický efekt je dán změnou mřížové konstanty platiny vlivem přítomnosti neplatinových atomů v mříži, což způsobuje pnutí v mříži, která v důsledku expanduje nebo kontrahuje [14]. Se změnou mřížové konstanty se mění

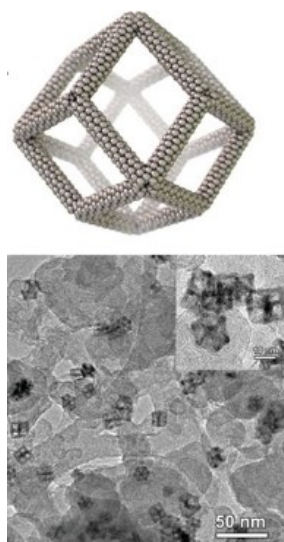
elektronová struktura materiálu. Geometrický efekt se projeví i v katalyzátoru typu core@shell, kde několik atomárních vrstev poblíž povrchu tvoří čistá platina. I samotný geometrický efekt může ovlivnit aktivitu katalyzátoru [14].

Bylo zjištěno, že bimetalické katalyzátory jako Pt₇₅Fe₂₅, Pt₇₅Ni₂₅ a Pt₇₅Co₂₅ se mohou vyskytovat poblíž vrcholu vulkánového grafu [17]. Tyto slitiny také ve formě polykrystalických tenkých vrstev vykazaly dvakrát až třikrát větší aktivitu oproti platině [18]. Byly zkoumány i slitiny Pt₇₅Ti₂₅ a Pt₇₅V₂₅, jejichž aktivita se nacházela mezi aktivitami platiny a Pt₇₅Ni₂₅ [18]. Zavedením vrstvy mědi těsně pod povrch platiny ve formě monokrystalu bylo dosaženo osminásobného zvýšení aktivity, přičemž množství mědi bylo menší než jedna monovrstva [15]. Zvýšení ORR aktivity oproti aktivitě platiny bylo pozorováno i v případě polykrystalické slitiny Pt₅La [10]. Dalšími prvky, které byly použity v bimetalických katalyzátorech s platinou, jsou například yttrium a skandium [17]. Konkrétně katalyzátor Pt₇₅Y₂₅ ve formě tenké vrstvy vykázal aktivitu 3,5 A.mg⁻¹, tedy 11krát vyšší hmotovou aktivitu oproti platině, kdy bylo zjištěno, že se na povrchu tvoří vrstva platiny o tloušťce několik monovrstev po rozpuštění yttria [19]. Pro Pt₅Y a Pt₂Y byly naměřené aktivity menší [19].

Podobná hmotová aktivita jako v případě katalyzátoru Pt₇₅Y₂₅, konkrétně 3,6 A.mg⁻¹, byla naměřena i pro slitiny Pt_xGd ve formě nanočástic [20]. Také byla zaznamenána tvorba povrchové vrstvy platiny [20]. V případě použití slitin platiny a mědi také lze výrazně zvýšit aktivitu pro ORR, což bylo zjištěno přípravou core@shell nanočástic Pt–Cu [14]. Byl připraven katalyzátor Pt₇₅Ni₂₅ ve formě nanočástic na grafenovém nosiči, přičemž u tohoto katalyzátoru byla prokázána vysoká hmotová aktivita 2,2 A.mg⁻¹ [21]. Ferromagnetický katalyzátor L1₀–CoPt ve formě tetragonálních nanočástic s jádrem ze slitiny Pt–Co a Pt slupkou je dalším slibným katalyzátorem s hmotovou aktivitou 0,56 A.mg⁻¹ změřenou v palivovém článku [22]. Podařilo se také připravit nanočástice Pt₇₅Fe₂₅ a Pt₅₀Fe₅₀ o průměru menším než 5 nm, které byly aktivnější než platinové nanočástice [23].

Vytvořením poměrně složité struktury nanomříží Pt₇₅Ni₂₅ s Pt povrchem (viz obr. 6) bylo dosaženo aktivity 5,7 A.mg⁻¹ při elektrochemickém testování [24]. Podobné komplikované struktury je obtížné aplikovat v reálných podmínkách palivových článků, ovšem vysoká aktivita je pozoruhodná [24]. V případě nanodendritů Pt–Cu byla změřena přibližně čtyřikrát vyšší hmotová aktivita oproti platině [25]. Vysoké aktivity 8,6 a 12,4 A.mg⁻¹ byly změřeny pomocí RDE pro

katalyzátory LP@PF-1 a LP@PF-2 [26]. Jednalo se o core@shell nanočástice Pt–CoO, resp. Pt₇₅Co₂₅ na nosiči obsahujícím kobalt, respektive kobalt a zinek. Nosičem byla zeolitová imidazolátová síť. Naměřená aktivita v palivových člancích ovšem byla 1,1, resp. 1,8 A.mg⁻¹, tedy výrazně nižší, ale stále převyšovala aktivitu běžných platinových katalyzátorů [26].



Obrázek 6: Nanomříž Pt₇₅Ni₂₅. Nahoře je znázorněna struktura, dole obraz TEM. Převzato z [24].

Za zmínku stojí též komerční katalyzátory Pt–Co, které jsou používány ve vozech Toyota Mirai [27].

1.3. Příprava katalyzátorů

Běžné metody přípravy nanočástic katalyzátorů spočívají v jejich přípravě chemickou cestou, což má často za následek tvorbu nechtěných vedlejších produktů znečišťujících katalytickou vrstvu [28]. Metoda sol-gel se potýká s obtížnou kontrolou tloušťky a homogenity deponovaných vrstev, depozice vrstva po vrstvě (*layer by layer*, LBL) je komplikovaná a energeticky náročná, problémem metody depozice atomárních vrstev (*atomic layer deposition*, ALD) je cena, depozice z chemických par (*chemical vapor deposition*, CVD) vyžaduje vysokou depoziční teplotu [29]. Navíc je obtížné přejít od laboratorní přípravy k masové výrobě [28].

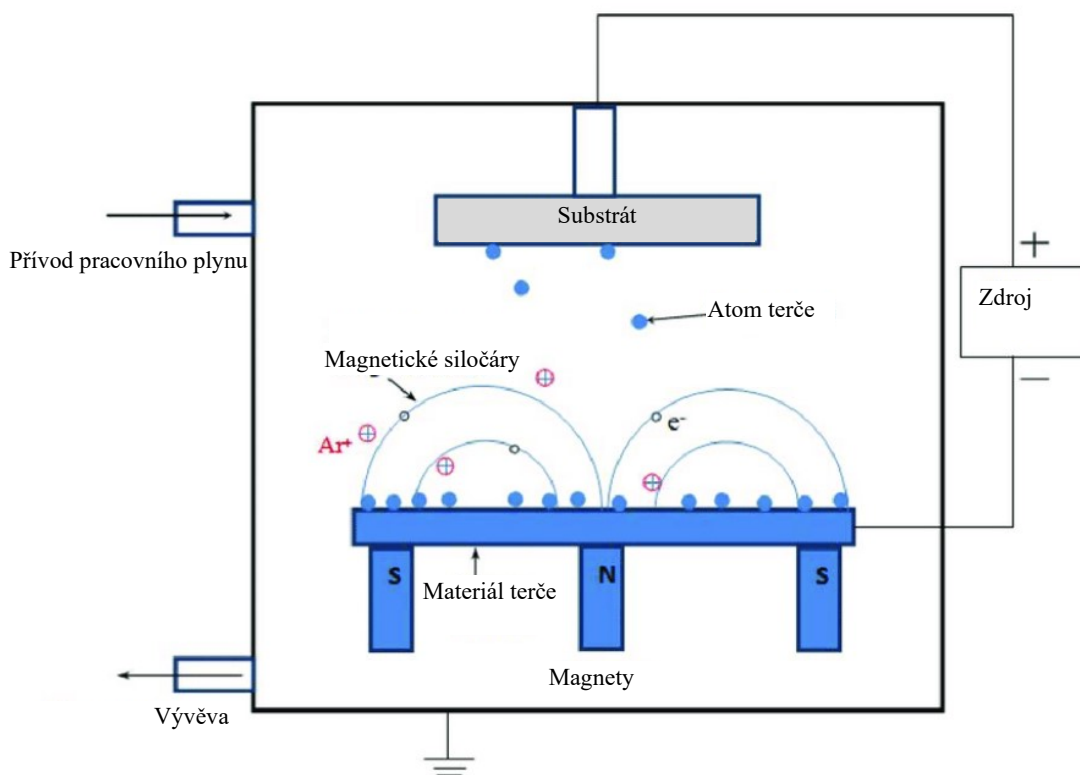
Magnetronové naprašování je ekologická a relativně jednoduchá metoda, kterou lze snadno aplikovat ve velkém měřítku. Výhodami jsou i vysoká depoziční rychlost, nízká provozní teplota a vysoká čistota deponovaných vrstev [28]. Lze také snáze kontrolovat tloušťku deponovaných vrstev [28]. Deponované vrstvy se také

vyznačují silnou adhezí. Pro technologii naprašování je k dispozici mnoho kombinací materiálů. Změnou parametrů naprašování je navíc možné měnit složení naprašovaných vrstev, čímž lze kontrolovaně a ekologicky vytvořit široké spektrum katalyzátorů. Proto je magnetronové naprašování považováno za slibnou alternativu pro depozici katalyzátorů pro palivové články oproti přípravě chemickou cestou [28]. Proto magnetronové naprašování poslední dobou přitahuje široký zájem v oblasti výzkumu PEMFC.

2. Experimentální metody

2.1. Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je jedním z nejvyužívanějších druhů depozice tenkých vrstev [30]. Při magnetronovém naprašování je naprašovaný materiál terče vystřelován k substrátu vlivem bombardování energetickými částicemi, převážně ionty. Magnetronové naprašování využívá statické magnetické pole kolmé k elektrickému poli [30]. Je nutné jej provádět ve vakuové komoře, která je vyčerpána na tlak přibližně 10^{-4} Pa a následně napuštěna čistým inertním plynem [31]. Obvykle je jako pracovní plyn používán argon [30].



Obrázek 7: Princip magnetronového naprašování. Převzato z [32].

Magnetronového naprašování je schematicky znázorněno na obr. 7. Sekundární elektrony vylétají z terče a jsou následně zachyceny poblíž něj (viz obr. 7) [30]. Elektrony se pohybují ve zkřížených polích po cykloidních trajektoriích, tudíž na rozdíl od jiných druhů naprašování nebombardují substrát, a ten tedy jimi není zahříván, což umožňuje pracovat i se substráty méně odolnými vůči změnám teploty

[30]. Pohyb elektronů je znám jako $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ drift a při vhodné konfiguraci magnetického pole jsou trajektorie elektronů v magnetronu uzavřené [30]. Elektrony ionizují atomy pracovního plynu, čímž tvoří husté plazma [30]. Kladné ionty jsou coulombicky přitahovány k terči, který je zároveň katodou [30]. Ionty dopadají na terč, z něhož vyráží atomy, a zároveň jsou generovány sekundární elektrony [30]. Tyto atomy se pohybují k substrátu, na který naprašujeme, a vytvářejí tenkou vrstvu tvořenou materiálem terče [30]. Na terči se v místě prstence plazmatu vytváří prohlubeň, čímž se terč postupně spotřebovává [30].

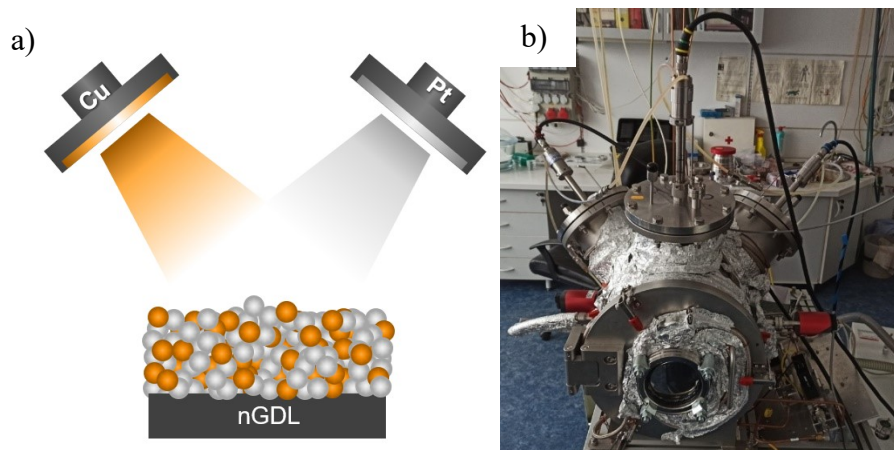
Počet atomů rozprášených z terče je dán vztahem [30]

$$N = IYt \quad (6)$$

kde I značí proud ve výboji, Y označuje výtěžek a t dobu naprašování. Výtěžek se liší pro různé katody a různé chemické prvky [30]. Ne všechny atomy dosáhnou substrátu, tedy množství atomů naprášených na terč je menší než množství atomů rozprášených [30]. Pravděpodobnost depozice závisí také na tlaku, použitím pracovním plynem a vzdálenosti substrátu od terče [30].

Pomocí stejnosměrného proudu lze naprašovat vodivé materiály, pomocí střídavého, nejčastěji o frekvenci 13,56 MHz, lze naprašovat i materiály nevodivé [33]. Chceme-li naprášit například slitinu dvou kovů na substrát, můžeme použít dva terče, ze kterých naprašujeme simultánně [30]. Složení naprášené vrstvy a její tloušťku lze kontrolovat změnou naprašovacích výkonů obou magnetronů a doby naprašování. Doba naprašování je pro oba magnetrony v komoře identická. Tloušťka naprášené vrstvy je úměrná době naprašování. Vlastnosti naprášené vrstvy lze měnit i změnou tlaku pracovního plynu.

V této práci jsme použili simultánní magnetronové naprašování ze dvou stejnosměrných magnetronů (viz obr. 8 a)). Fotografie depozičního zařízení je na obr. 8 b). Oba použité magnetrony obsahují kruhový terč a jsou chlazeny vodou. Vždy byl použit platinový terč, případně doplněný druhým terčem z mědi, kobaltu, nebo yttria. Depozice byla prováděna při pokojové teplotě v argonové atmosféře o tlaku 2,7 Pa. Jako substrát byl použit komerční nosič katalyzátoru, konkrétně nanostrukturovaná plynově difuzní vrstva (nGDL).

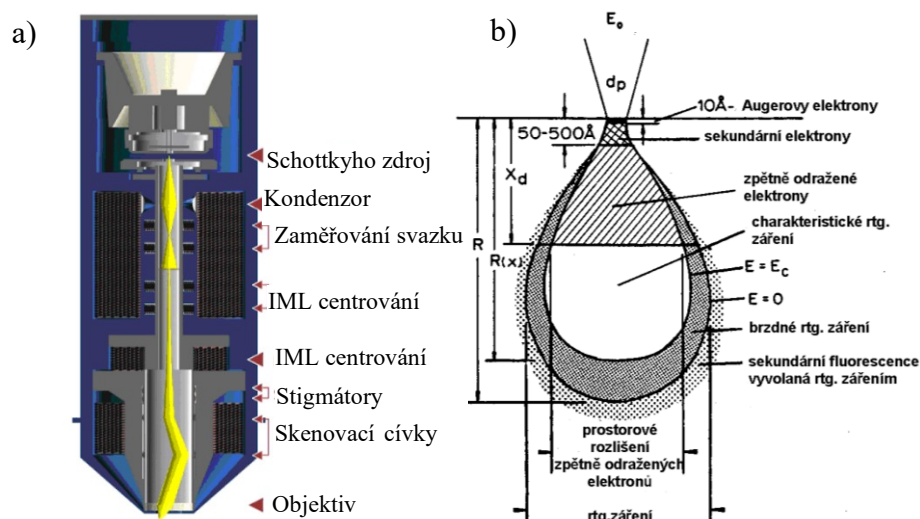


Obrázek 8: a) Schéma magnetronového naprašování, v tomto případě simultánní naprašování platiny a mědi. Analogicky byly naprašovány i bimetalické katalyzátory Pt–Co a Pt–Y. b) Použitý magnetron s dvěma terči, které jsou umístěny v levé a pravé části komory spolu s napájením a vodním chlazením. Vpravo dole se nachází přívod pracovního plynu (argonu).

2.2. Řádkovací elektronový mikroskop

Řádkovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscope*, SEM) lze popsat jako zařízení podobné klasickému světelnému mikroskopu, nicméně využívá místo fotonů elektrony (viz obr. 9) [34]. SEM používá zaostřený svazek elektronů ke studiu morfologie povrchu pevných látek [35]. Tímto svazkem je pravidelně skenován povrch vzorku, což způsobuje emisi sekundárních a zpětně rozptýlených elektronů [35]. Tyto elektrony můžeme detekovat, čímž získáme obraz (v modu sekundárních, respektive zpětně odražených elektronů). Vznikají i další signály, např. rentgenové záření, katodoluminiscence a Augerovy elektrony (viz obr. 9 b)) [34].

V komoře SEM je udržováno vysoké vakuum. Elektronový svazek je zaostřen soustavou elektromagnetických čoček (viz obr. 9 a)) [36]. Energie elektronového svazku může být volena, obvykle se pohybuje mezi 2 a 30 keV [37]. Objektiv a vzorek jsou od sebe vzdáleny o pracovní vzdálenost (*working distance*, WD) [37]. S WD souvisí hloubka ostroty obrazu, menší WD znamená menší hloubku ostroty, což není vhodné v případě členitých vzorků [34].



Obrázek 9: Řádkovací elektronový mikroskop: a) schéma elektronové optiky mikroskopu [36], b) schéma interakce elektronového svazku se vzorkem [34].

Rozlišení světelného mikroskopu je dáno Abbeovým vztahem [34]

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}, \quad (7)$$

kde λ značí vlnovou délku, n index lomu a α je poloviční úhlová apertura čočky. Pro vlnovou délku elektronu platí de Broglieho vztah [37]

$$\lambda = \frac{h}{p_e}, \quad (8)$$

kde h označuje Planckovu konstantu a p_e hybnost elektronu. Uvážíme-li vztah pro hybnost elektronu [37]

$$p_e = \sqrt{\left(\frac{E_k}{c}\right)^2 + 2m_e E_k}, \quad (9)$$

kde m_e značí hmotnost elektronu, E_k jeho kinetickou energii a c rychlost světla, pak bychom např. užitím svazku elektronů o energii 100 keV měli teoreticky být schopni rozlišit jednotlivé atomy [34]. V praxi není takového ideálního rozlišení dosahováno [34], neboť v praxi nebývá svazek elektronů dokonale zaostřený a detekované elektrony nevycházejí z jednoho místa ve vzorku, nýbrž z různých míst interakční oblasti (viz obr. 9 b)) [38]. Interakční objem se zvětšuje s energií elektronů [38].

Nejvíce povrchovou informaci o vzorku nám mohou poskytnout Augerovy elektrony (z hloubky do 1 nm, viz obr. 9 b)) [34]. Těsně před vznikem Augerova elektronu vysokoenergetický primární elektron vyrazí elektron z některé z vnitřních slupek elektronového obalu atomu ve vzorku [39]. Volné místo je zaplněno dalším elektronem, který přeskočí z vyšší energetické hladiny atomu na nižší [39]. Energie je

předána jinému elektronu, který následně opustí atom a může být detekován pomocí SEM [39]. Energie Augerových elektronů se pohybuje v řádu stovek eV [37].

Sekundární elektrony (*secondary electrons*, SE) vznikají při neelastických interakcích primárních elektronů s atomy vzorku [34]. Jejich energie je typicky do 50 eV [37]. Ačkoli vznikají v celém interakčním objemu, detekujeme je pouze z menších hloubek typicky od 5 do 50 nm (viz obr. 9 b)) [37]. Je to způsobeno kratší volnou dráhou nízkoenergetických elektronů oproti elektronům vysokoenergetickým [40]. Sekundární elektrony jsou sbírány detektorem umístěným za mřížkou s předpětím okolo 10 keV sloužícím k přitáhnutí elektronů [34]. Při snímání v modu SE pozorujeme topografický kontrast daný tím, že z vyvýšenin se k detektoru dostane více sekundárních elektronů než z prohlubní [34]. Dále se můžeme setkat s hranovým kontrastem, kdy se při dopadu elektronového paprsku v blízkosti hrany větší část kapkovité interakční oblasti elektronového paprsku nachází v těsné blízkosti povrchu, odkud mohou SE uniknout ze vzorku do vakua a dále k detektoru [34].

Zpětně odražené elektrony (*backscattered electrons*, BSE) vznikají při elastických interakcích primárních elektronů [34]. Elektrony jsou přitahovány jádrem atomů a mění trajektorii, přičemž produkují brzdné rentgenové záření a ztrácejí energii [37]. BSE detekujeme z větších hloubek a rozlišení v tomto modu je horší než při detekci SE (viz obr. 9 b)) [34]. Energie BSE se blíží energii primárních elektronů, je však mírně nižší [37]. Produkce BSE závisí na atomovém čísle atomů, se kterými elektrony interagují [34]. Oblasti tvořené těžšími chemickými prvky jsou tedy na snímcích v modu BSE světlejší než oblasti tvořené prvky lehčími, což nám poskytuje prvkový kontrast [37].

V této práci byl použit mikroskop Tescan MIRA 3 (viz obr. 10). Měření bylo prováděno v modu SE. Pro snímání bylo vždy použito urychlovací napětí 30 keV.



Obrázek 10: Řádkovací elektronový mikroskop Tescan MIRA 3 použitý v experimentu.

2.3. Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie

Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) je metoda, která využívá rentgenové záření vznikající interakcí elektronového svazku se vzorkem k analýze prvkového složení vzorku [38]. Vzniká jednak brzdné rentgenové záření, jednak záření charakteristické [38]. Oblast, ze které detekujeme rentgenové fotony, je větší než oblast, ze které detekujeme SE nebo BSE (viz obr. 9 b)) [34]. Pro zjištění složení vzorku je důležité záření charakteristické [38].

Brzdné rentgenové záření vzniká při interakci elektronu s atomovými jádry ve vzorku [38]. Pohyb elektronů po zakřivené trajektorii doprovází emise záření, jehož energie odpovídá ztrátě energie elektronu, a může se tedy pohybovat od nuly až po energii primárních elektronů [38]. Jedná se o náhodný proces, jehož výsledkem je kontinuální spektrum elektromagnetického záření neboli kontinuum [38]. Brzdné rentgenové záření mohou generovat všechny atomy ve vzorku a je prosté jakýchkoli jevů, které by vypovídaly o složení vzorku, proto ve spektru EDX tvoří pozadí a při kvantitativní analýze spekter se odečítá [38].

Vznik charakteristického rentgenového záření je provázen excitací atomu elektronem, kdy odletem elektronu z atomu vzniká prázdné místo v některém z vnitřních orbitalů [38]. Na toto prázdné místo přeskočí elektron z vyššího orbitalu za

emise rentgenového záření [38]. Jedná se o podobný jev jako v případě Augerova jevu, jen místo elektronu je emitován foton rentgenového záření.

Detektor EDX obsahuje kolimátor, který propouští výhradně rentgenové záření pocházející ze vzorku [38]. Následuje pár permanentních magnetů, které odchylují elektrony. Rentgenové záření dále po průchodu clonou nepropouštějící viditelné záření interaguje v polovodičovém detektoru [38]. Podle energie fotonu dochází ke vzniku určitého množství elektron-děrových párů podílejících se na detekovaném elektrickém proudu [38]. Detektor zaznamenává spektrum rentgenového záření, jehož rozbořením můžeme identifikovat spektrální čáry chemických prvků, které se vyskytují v interakční oblasti poblíž povrchu vzorku. Jednomu prvku může příslušet více spektrálních čar lišících se orbitaly, mezi nimiž dochází k přeskoku elektronu [38].

V našem experimentu byl použit detektor EDX Bruker XFlash (viz obr. 11), který je připojen k mikroskopu Tescan MIRA 3. Pracovní vzdálenost SEM byla nastavena na 15 mm. Elektronovým svazkem byla ozařována čtvercová plocha o straně 50 μm . Byly použity primární elektrony o energii 5 keV pro studium katalyzátoru Pt–Y a 20 keV pro ostatní vzorky. Vlivem toho se informační hloubka u vzorků Pt–Y lišila. Po zaostření elektronového svazku na vzorek byl detektor EDX přisunut ke vzorku. Doba měření spekter byla 30 minut.

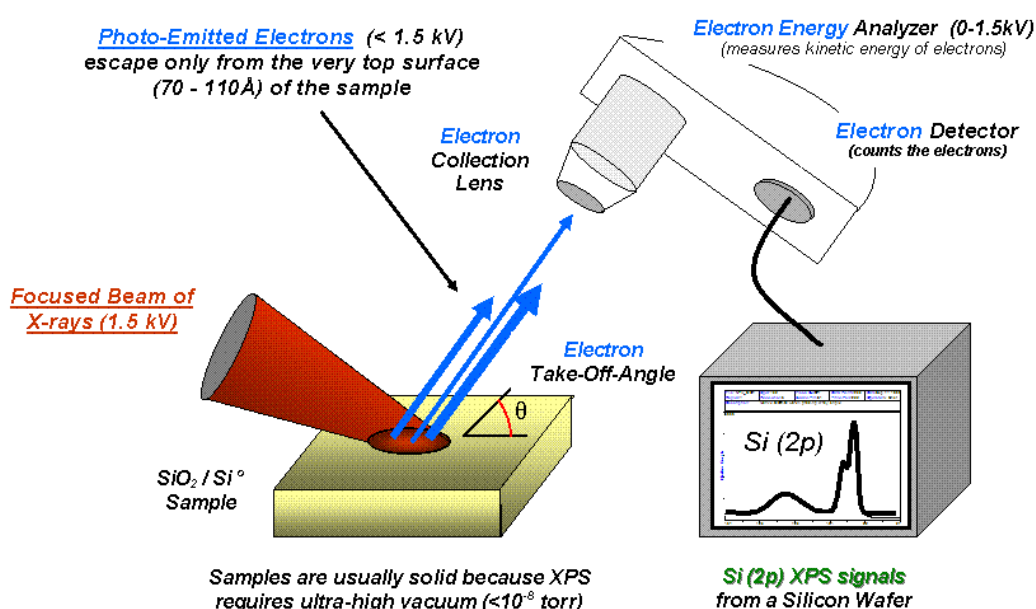


Obrázek 11: Použitý detektor EDX Bruker XFlash připojený k řádkovacímu elektronovému mikroskopu Tescan MIRA 3.

2.4. Fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) je nejpoužívanější povrchovou spektroskopickou technikou. Umožňuje měření elementárního složení, chemického stavu a elektronového stavu prvků v měřeném substrátu. Metoda je založena na ozáření vzorku rentgenovým zářením a spektrální analýze fotoelektronů opouštějících zkoumaný vzorek [41].

Aparatura XPS se skládá ze zdroje rentgenového záření, vakuové komory, kde bývá umístěn vzorek, a analyzátoru vylétávajících elektronů s detektorem (viz obr. 12) [41].



Obrázek 12: Princip a jednotlivé komponenty XPS. Převzato z [42].

Rentgenové záření obvykle vyzařuje Mg nebo Al anoda, k níž jsou napětím urychlovány elektrony [41]. Interakcemi elektronů s anodou vzniká brzdné a charakteristické rentgenové záření [37]. Pro měření se využívá zejména charakteristické rentgenové záření z určitého vrcholu, často Mg K_α nebo Al K_α [41].

Samotný vzorek se v běžné konfiguraci nachází v komoře s ultravysokým vakuem (*ultra-high vacuum*, UHV) [41]. UHV zajišťuje dostatečnou střední volnou dráhu elektronů [41].

Fotony rentgenového záření předávají svou energii elektronům v atomech vzorku a elektrony tak získají dostatek energie na opuštění vzorku [43]. Tento proces se nazývá fotoefektem. Při interakci platí zákon zachování energie [44]

$$E_k = h\nu - \varphi - E_B \quad (10)$$

kde E_k označuje kinetickou energii fotoelektronu, ν je frekvence fotonu, h Planckova konstanta, φ výstupní práce spektrometru a E_B vazebná energie elektronu. Protože energii fotonu a výstupní práci spektrometru známe nebo je pro daný spektrometr konstantní a kinetickou energii fotoelektronu měříme, můžeme určit vazebnou energii elektronu [43].

Vazebná energie závisí na chemickém okolí daného atomu, což nám může poskytnout informaci o složení vzorku a chemickém a elektronovém stavu prvků [43]. Je však nutné mít na paměti, že pomocí XPS detekujeme pouze ty elektrony, které unikly ze studovaného materiálu, tedy z hloubky do 1 až 5 nm pod povrchem [41]. Fotoelektrony emitované z hlubších částí vzorku jsou znovu zachyceny, případně mohou být uvězněny v různých excitovaných stavech uvnitř materiálu.

K měření XPS byl užit systém EnviroESCA (SPECS Surface Nano Analysis, GmbH Germany) s monochromatickým zdrojem rentgenového záření Al K α (1486.6 eV) a hemisférickým analyzátozem elektronů (Specs PHOIBOS) v podmínkách UHV (10^{-9} mbar). Vzorky byly přilepeny k podložce z nerezové oceli karbonovou páskou. Velikost ozářené oblasti byla přibližně 200 μ m. Byla zaznamenána spektra Pt 4f, Co 2p, Cu 2p, Y 3d a O 1s s krokem 0.1 eV a dobou měření každého bodu 0.3 s při průletové energii na 20 eV. Změřená spektra XPS byla analyzována pomocí programu KolXPD od české firmy Kolibrik.net.

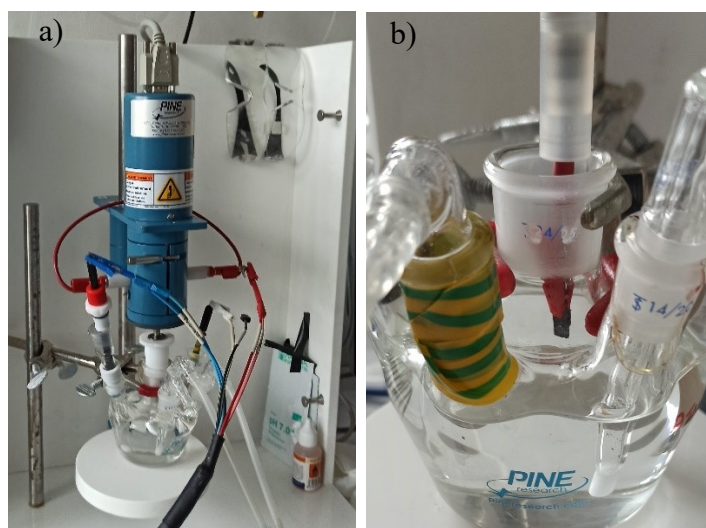
2.5. Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je technika, při níž je měřen elektrický proud v elektrochemické cele při aplikaci napětí [45]. Tři elektrody (pracovní, referenční a pomocná) jsou umístěny v roztoku elektrolytu. Během měření je na pracovní elektrodu aplikován potenciál vůči referenční elektrodě [45]. Potenciál je aplikován pomocí potenciostatu. Aplikovaný potenciál se lineárně mění v čase, vzrůstá a následně klesá [45]. Tyto cykly se opakují. Při cyklování napětí je zároveň měřen proud mezi pracovní elektrodou a pomocnou elektrodou [45].

Tvar výsledné závislosti proudu na napětí, tedy voltamogramu, je ovlivněn procesy redukce a oxidace na pracovní elektrodě (vzorku) projevující se jako vrcholy ve voltamogramu [45].

Elektrochemická cela použitá v našem experimentu s připojenými elektrodami a přívodem plynů je zobrazena na obr. 13 a). Elektrolytem byl v našem případě 0,1M roztok kyseliny chloristé (HClO_4). Jako referenční elektroda byla použita elektroda Ag/AgCl, jako pomocná platinová elektroda a jako pracovní vzorky nGDL s naprášenými vrstvami bimetalických katalyzátorů.

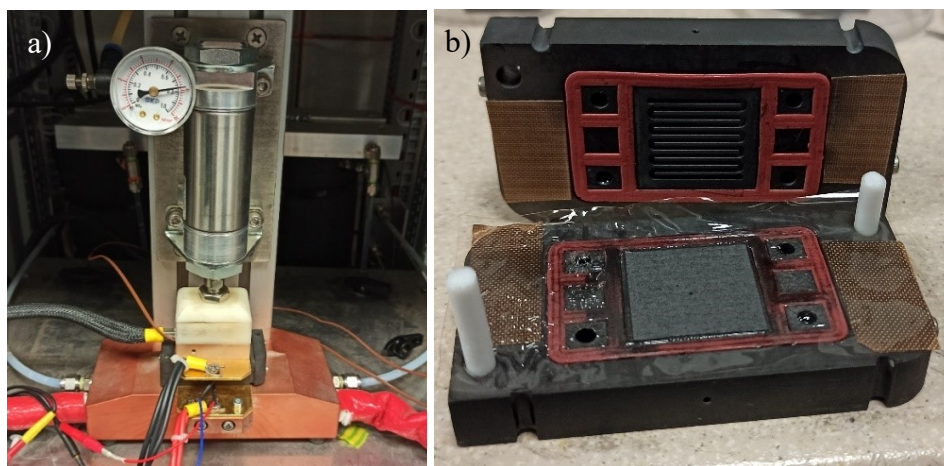
Každý kus nGDL o velikosti 5x10 mm byl krokodýlkem uchycen na pracovní elektrodě (viz obr. 13 b)) a zčásti ponořen do 0,1M roztoku kyseliny chloristé v ultračisté vodě. Na pracovní elektrodu bylo následně aplikováno napětí vůči referenční elektrodě. Potenciál byl lineárně cyklován od -0,2 do 0,8 V vůči referenční elektrodě Ag/AgCl s rychlostí změny potenciálu 500 mV s^{-1} . Tato elektroda má potenciál vůči standardní vodíkové elektrodě 0,197 V, potenciál při cyklování 0 až 1 V vůči standardní vodíkové elektrodě tedy odpovídá podmínkám v palivovém článku na katodě [46]. Provedením velkého množství cyklů lze tedy uvést katalyzátor do stavu podobného stavu po provozování palivového článku. S námi studovanými vzorky bylo provedeno 1 000 cyklů.



Obrázek 13: a) elektrochemická cela pro cyklickou voltametrii, b) detail umístění vzorku v elektrochemické cele

2.6. Testovací stanice pro palivové články

K testování palivových článků sloužila testovací stanice Greenlight TP-5 Research Cell (viz obr. 14 a)).



Obrázek 14: a) testovací stanice Greenlight TP5 Research Cell sloužící k testování palivových článků, b) palivový článek použitý v experimentu, pohled dovnitř.

Sestavení palivového článku (viz obr. 14 b)) začalo přiložením nGDL s katalyzátorem připraveným magnetronovým naprašováním na grafitový blok s kanálky pro proudění plynů na katodové straně článku katalyzátorem směrem do středu článku. Následovalo přidání polymerní membrány z nafionu, která je pro účely skladování chráněna z obou stran ochrannou vrstvou. V membráně byly děrovacími kleštěmi vytvořeny otvory, aby bylo umožněno proudění plynů a vody k anodě a katodě, a také směrem od nich. Také byly z membrány odejmuty ochranné vrstvy. Na anodovou stranu byl na membránu přiložen komerční katalyzátor $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode. Článek byl uzavřen přiložením grafitového bloku na anodovou stranu článku. K oběma grafitovým blokům byla přilepena těsnění z teflonu. Soudržnost článku zajišťovaly plastové válečky vložené do otvorů procházejících skrz článek. V této sestavě měla aktivní plocha palivového článku velikost $2\times 2 \text{ cm}$.

Po sestavení byl palivový článek vložen do testovací stanice Greenlight TP-5 Research Cell. Byl zapojen do obvodu a stlačen pístem tlakem 8 barů. Tento tlak byl měřen manometrem, který je součástí testovací stanice. Poté bylo nastaveno zahřívání palivového článku, aby dosáhl provozní teploty $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Referenční hodnota regulátoru přetlaku plynu byla nastavena na 0,5 baru. Testovací stanice je napojena na přívod

plynů H_2 , N_2 a O_2 , které mohou být vpuštěny do článku. Na testovací stanici je možné nastavit průtok plynů. Testovací stanice je také napojena na přívod vody. Voda je nutná ke zvlhčení membrány, na druhou stranu je také nutné přebytečnou vodu, která se v palivovém článku tvoří, odvádět. Před měřením byl palivový článek 10 minut proplachován dusíkem, aby byly odstraněny případné zbytkové plyny z dřívějších měření. Následně byl na anodu palivového článku puštěn vodík a na katodu kyslík, aniž bychom z palivového článku odebírali elektrický proud. Takto byl článek ponechán po 30 minut do doby, kdy teplota dosáhla požadované hodnoty $70\text{ }^\circ\text{C}$ a přetlak plynu se ustálil na 0,5 baru. Teprve pak bylo spuštěno měření.

Měření výkonových a napěťových charakteristik palivových článků probíhalo automaticky a trvalo po dobu 24 hodin. Byly při něm zaznamenávány veličiny čas, proud, napětí, výkon, teplota různých částí aparatury, průtoky plynů a mnohé další. Nejdůležitějšími z nich byly pro náš experiment čas, elektrický proud, napětí a výkon a vztahy mezi těmito veličinami. Měření bylo složeno z několika cyklů, během nichž byl lineárně v čase zvyšován odebíraný elektrický proud a bylo měřeno napětí na článku, z něhož se automaticky vypočítal odebíraný výkon. Měřené veličiny byly automaticky zapisovány do textového souboru, který byl následně analyzován.

3. Výsledky

3.1. Příprava vzorků

Byly připraveny vzorky nGDL o rozměrech 5×10 mm k měření stability v elektrochemické cele a k měření na SEM, XPS a EDX pro zjištění jejich složení a morfologie. Dále byly připraveny větší vzorky o rozměrech 2×2 cm k použití v palivových článcích.

Před vložením vzorků do komory magnetronu byly do magnetronu vloženy potřebné terče podle naprašovaného katalyzátoru. Nepoužívané terče v komoře byly překryty clonou. Vzorky nGDL byly nalepeny na podložku a vloženy do komory magnetronu, kde bylo vytvořeno okénko, které omezilo naprašování pouze na inkriminovaný vzorek, kdežto ostatní vzorky byly odstíněny. Vzorky byly pro naprašování posouvány tak, aby byly pod okénkem. Po vyčerpání vakuové komory na tlak 10^{-4} Pa a zapojení napájení i vodního chlazení byl do komory vpuštěn pracovní plyn, konkrétně argon o průtoku 38 sccm a tlaku 2,7 Pa a naprašování z obou terčů bylo spuštěno zároveň, aby byla naprášená vrstva homogenní.

Před vlastním naprašováním na nGDL bylo z obou použitých terčů nejdříve několik minut prášeno mimo vzorky (ty byly skryty), aby byly terče zbaveny případných nečistot. Poté byl vzorek nGDL přesunut pod okénko. Průběh naprašování byl vizuálně kontrolován pohledem skrze okénko umístěné v horní části aparatury, kdy bylo ověřeno, že v okolí obou terčů září plazma.

Parametry naprašování byly vždy voleny tak, aby byla naprášena homogenní vrstva o tloušťce ~50 nm. Složení slitiny bylo regulováno nastavením výkonu na obou magnetronech. V magnetronu byly regulovány napětí a proud tak, aby byl výkon konstantní, zatímco napětí a proud se mohly v průběhu naprašování mírně měnit. Použité parametry naprašování pro jednotlivé katalyzátory jsou uvedeny v tab. 1 pro čistou platinu a bimetalické slitiny Pt–Co, v tab. 2 pro bimetalické slitiny Pt–Cu a v tab. 3 pro bimetalické slitiny Pt–Y.

Tabulka 1: Parametry naprašování pro přípravu vrstvy platiny a bimetalických katalyzátorů Pt–Co o tloušťce 50 nm. P_{Pt} značí naprašovací výkon pro platinový terč, P_{Co} naprašovací výkon pro kobaltový terč a t označuje dobu naprašování. Nulový výkon znamená, že z daného terče naprašováno nebylo.

	P_{Pt}/W	P_{Co}/W	t/s
Pt ₁₀₀	60	0	450
Pt ₇₅ Co ₂₅	24	36	960
Pt ₅₀ Co ₅₀	17	45	1020
Pt ₂₅ Co ₇₅	11	52	900

Tabulka 2: Parametry naprašování pro přípravu vrstvy bimetalických katalyzátorů Pt–Cu o tloušťce 50 nm. P_{Pt} značí naprašovací výkon pro platinový terč, P_{Cu} naprašovací výkon pro měděný terč a t označuje dobu naprašování.

	P_{Pt}/W	P_{Cu}/W	t/s
Pt ₇₅ Cu ₂₅	20	15	1500
Pt ₅₀ Cu ₅₀	18	23	900
Pt ₂₅ Cu ₇₅	11	30	600

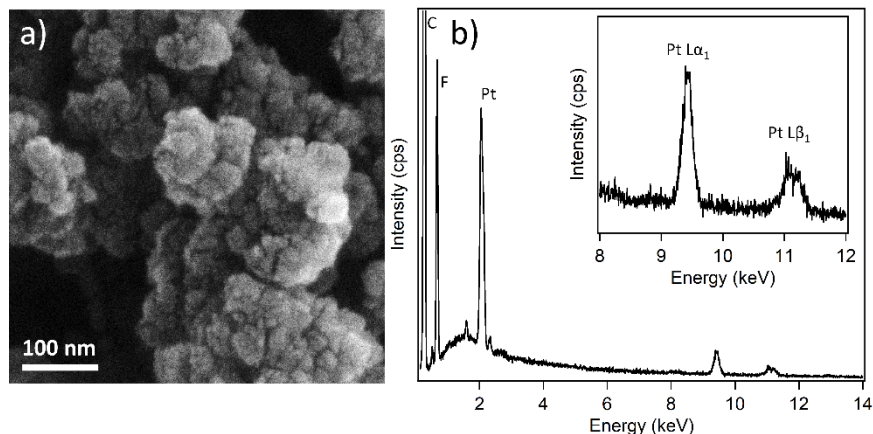
Tabulka 3: Parametry naprašování pro přípravu vrstvy bimetalických katalyzátorů Pt–Y o tloušťce 50 nm. P_{Pt} značí naprašovací výkon pro platinový terč, P_Y naprašovací výkon pro yttriový terč a t označuje dobu naprašování.

	P_{Pt}/W	P_Y/W	t/s
Pt ₇₅ Y ₂₅	30	32	1020
Pt ₅₀ Y ₅₀	20	62	840
Pt ₂₅ Y ₇₅	10	80	780

3.2. Charakterizace morfologie a složení

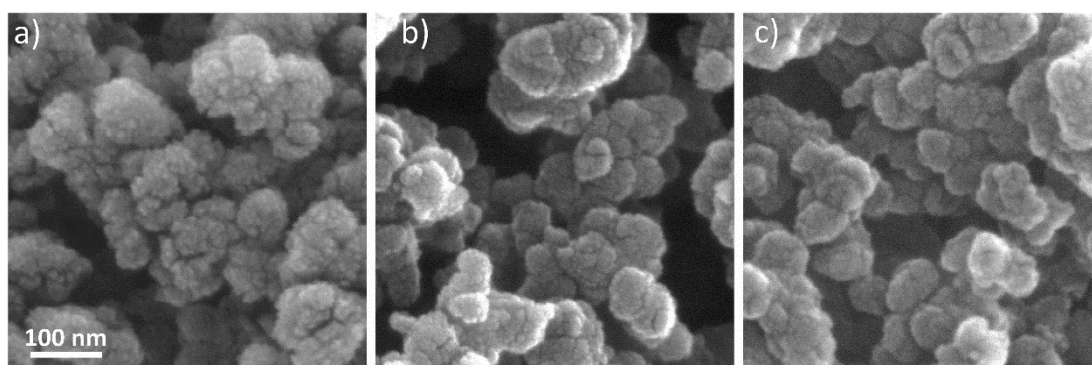
Vzorky nGDL s naprašnými vrstvami katalyzátorů byly zkoumány v SEM. Nejdříve byl snímán vzorek nGLD pokrytého naprašnou vrstvou čisté platiny o tloušťce 50 nm. Tento vzorek slouží jako referenční. Lze pozorovat, že platina dekorovala povrch nanostruktur na povrchu nGDL (jejichž velikost se pohybuje kolem

50 nm) vytvářením nanočástic (viz obr. 15 a)). Obvyklá velikost těchto nanočástic byla kolem 10 nm, přičemž velikost jednotlivých částic se navzájem mírně lišila. Nanočástice pokrývaly celý viditelný povrch nGDL. V měřítku mikrometrů a větším byl povrch nGDL homogenní.



Obrázek 15: a) Snímek povrchu nGDL pokrytého naprášenou 50nm vrstvou platiny získaný pomocí SEM. Na povrchu jsou nanočástice platiny o průměru 10 nm, b) Spektrum EDX vzorku nGDL s 50 nm tlustou vrstvou Pt. V přiblížené oblasti se vyskytují spektrální čáry $L\alpha_1$ (9,442 keV) a $L\beta_1$ (11,071 keV).

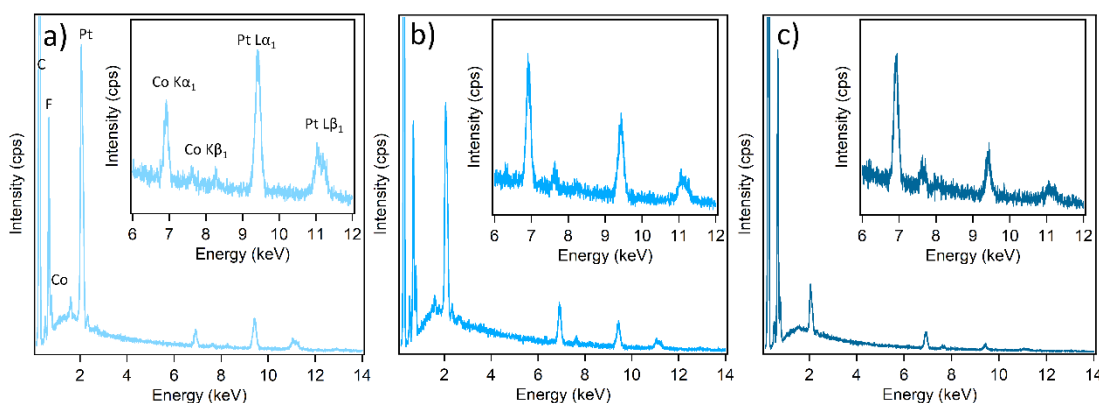
Pro vzorek nGDL s 50nm vrstvou Pt bylo také změřeno spektrum EDX v rozsahu energií od 0 do 20 keV (viz obr. 15 b)). Ve spektru byly zjištěny spektrální čáry typické pro platinu $Pt M\alpha_1$ (na energii 2,051 keV), $L\alpha_1$ (9,442 keV) a $L\beta_1$ (11,071 keV) [47]. Ve spektru se vyskytovaly i další vrcholy platiny, které ale byly málo intenzivní nebo splývaly s vrcholy sousedními. Byly taktéž detekovány spektrální čáry uhlíku, kyslíku a fluoru. Tyto prvky se nacházely v substrátu.



Obrázek 16: nGDL s naprášeným katalyzátorem Pt-Co v různých atomárních koncentracích: a) $Pt_{75}Co_{25}$, b) $Pt_{50}Co_{50}$, c) $Pt_{25}Co_{75}$.

U bimetalických katalyzátorů Pt–Co v různých atomárních koncentracích (Pt₇₅Co₂₅, Pt₅₀Co₅₀, Pt₂₅Co₇₅) na nGDL byla po naprášení zjištěna přítomnost nanočástic (viz obr. 16) velikostně podobných již pozorovaným platinovým nanočásticím. Průměr nanočástic byl přibližně 10 nm pro všechny katalyzátory Pt–Co. Povaha nanostruktur, na kterých se částice vyskytovaly, byla vždy stejná, neboť všechny vzorky byly prášeny na nGDL.

Složení deponovaných vrstev katalyzátorů na nGDL bylo ověřeno pomocí EDX (viz obr. 17), kde byly ve spektrech pozorovány spektrální čáry typické pro platinu (Pt M α_1 , L α_1 a L β_1 jako v případě čisté platiny) i kobalt. Konkrétně se jednalo o spektrální čáry Co K α_1 (6,930 keV) a Co K β_1 (7,649 keV) [48]. Vrcholy kobaltu se staly při vyšších koncentracích kobaltu výraznějšími, kdežto intenzita vrcholů platiny se snižovala, což odpovídá očekávání. Složení katalyzátorů bylo ověřeno porovnáním intenzit spektrálních čar kobaltu Co K α_1 a Co K β_1 a platiny Pt L α_1 a Pt L β_1 (viz tab. 4). Složení změřené pomocí EDX se od složení očekávaného výrazně neliší.

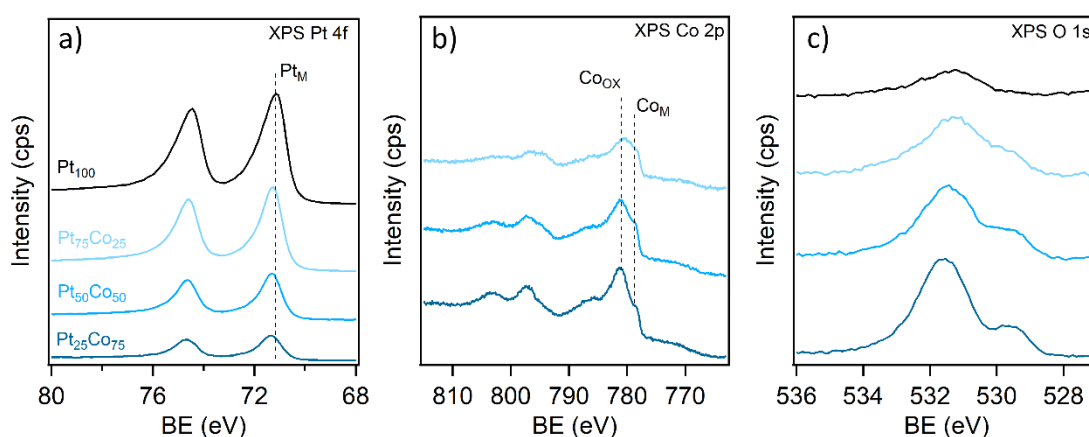


Obrázek 17: Spektra EDX katalyzátorů Pt–Co naprášených na nGDL v různých atomárních koncentracích: a) Pt₇₅Co₂₅, b) Pt₅₀Co₅₀, c) Pt₂₅Co₇₅. Ve výřezech jsou zvětšeny části spekter obsahující spektrální čáry Co K α_1 (6,930 keV), Co K β_1 (7,649 keV), Pt L α_1 (9,442 keV) a Pt L β_1 (11,071 keV)

Tabulka 4: Složení bimetalických slitin Pt–Co změřené pomocí EDX a XPS.

	Očekávané % Co	% Co EDX	% Co XPS
Pt ₇₅ Co ₂₅	25	25	30
Pt ₅₀ Co ₅₀	50	51	58
Pt ₂₅ Co ₇₅	75	73	76

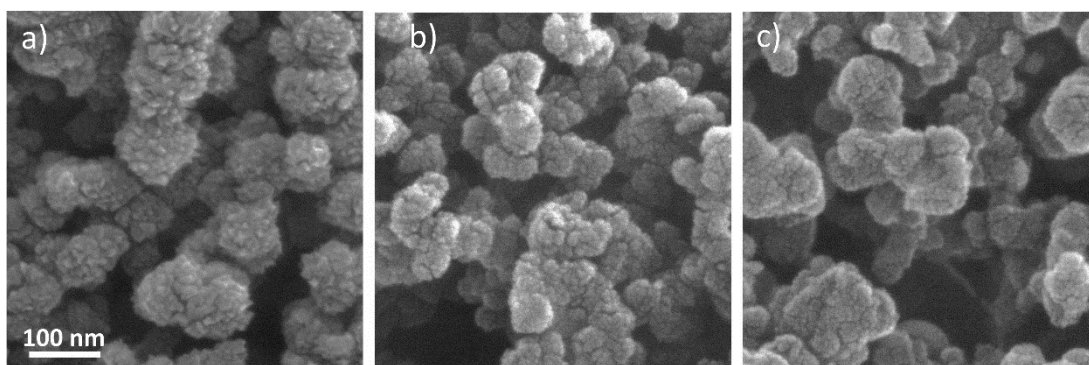
Za účelem získání informací o chemických stavech Co a Pt na povrchu bimetalických slitin byly vzorky analyzovány prostřednictvím XPS. Spektra XPS Pt a slitin Pt–Co jsou uvedena na obr. 18. Spektrální oblast XPS Pt 4f (viz obr. 18 a)) se pro všechny vzorky skládá z dubletu typického pro kovovou Pt na energii 71,1 eV. Nicméně se snižováním koncentrace platiny byl pozorován posun vrcholů kovové platiny k vyšším vazebným energiím, který by mohl být přisouzen tvorbě slitiny [49]. Ve spektrech Co 2p na obr. 18 b) pak byl pozorován výrazný vrchol oxidovaného kobaltu (780,3 eV) doplněný o menší příspěvek kovového kobaltu (778.4 eV), což je zřejmě důsledkem tvorby povrchových vrstev oxidů během přesunu vzorku, kdy byl vzorek vystaven vzduchu. Toto pozorování souhlasí s pozorováním spektra O 1s (viz obr. 18 c)), kde byly zaznamenány dva vrcholy kolem 529,5 a 531,5 eV. První pochází z oxidu kobaltu a druhý je možné přisoudit adsorbovaným hydroxidům [50].



Obrázek 18: Spektra XPS katalyzátorů Pt–Co: a) Pt 4f, b) Co 2p, c) O 1s.

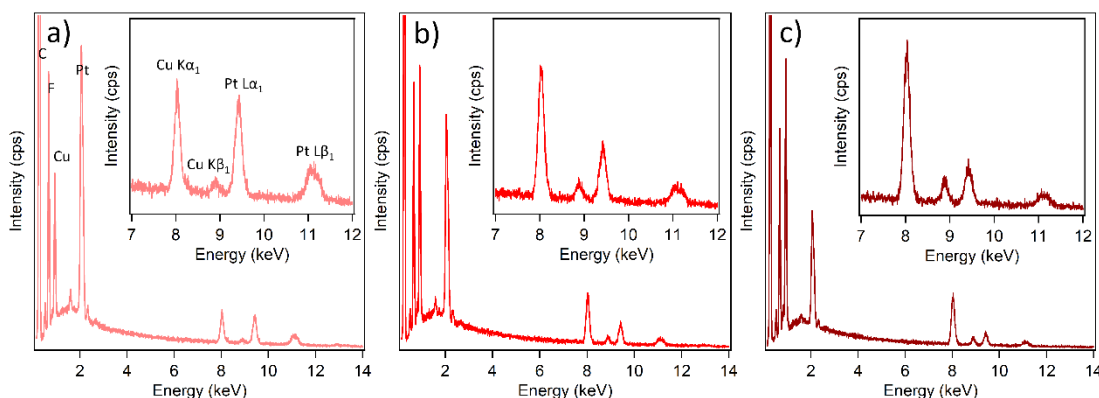
Relativní prvkové složení zjištěné ze spektra XPS je shrnuto v tab. 4. Celkově se prvkové složení zjištěné XPS liší od toho zjištěného EDX vyšší naměřenou koncentrací kobaltu pro všechny vzorky. Tyto výsledky jsou očekávatelné, neboť XPS je povrchově citlivá technika a je známo, že silné vazby Co–O způsobují segregaci Co u povrchu [51].

V měření na SEM bylo pokračováno s katalyzátory Pt–Cu na nGDL. I zde byly pořízeny snímky nanočástic (viz obr. 19) pro různé atomární koncentrace (Pt₇₅Cu₂₅, Pt₅₀Cu₅₀, Pt₂₅Cu₇₅). Nanočástice se podobaly nanočásticím Pt–Co.



Obrázek 19: nGDL s naprášeným katalyzátorem Pt–Cu v různých atomárních koncentracích: a) Pt₇₅Cu₂₅, b) Pt₅₀Cu₅₀, c) Pt₂₅Cu₇₅.

Spektra EDX byla změřena i v případě katalyzátorů Pt–Cu na nGDL. Ve spektrech (viz obr. 20) byly vedle spektrálních čar Pt M α_1 , L α_1 a L β_1 pozorovány spektrální čáry mědi Cu L α_1 (0,928 keV), Cu K α_1 (8,047 keV) a Cu K β_1 (8,905 keV) [52]. Integrací intenzit vrcholů byly zjištěny atomární koncentrace mědi ve slitinách (viz tab. 5). V případě Pt₂₅Cu₇₅ a Pt₇₅Cu₂₅ tyto koncentrace odpovídaly očekávání, v Pt₅₀Cu₅₀ ovšem byla změřena koncentrace mědi pouze 44 % oproti očekávaným 50 %.

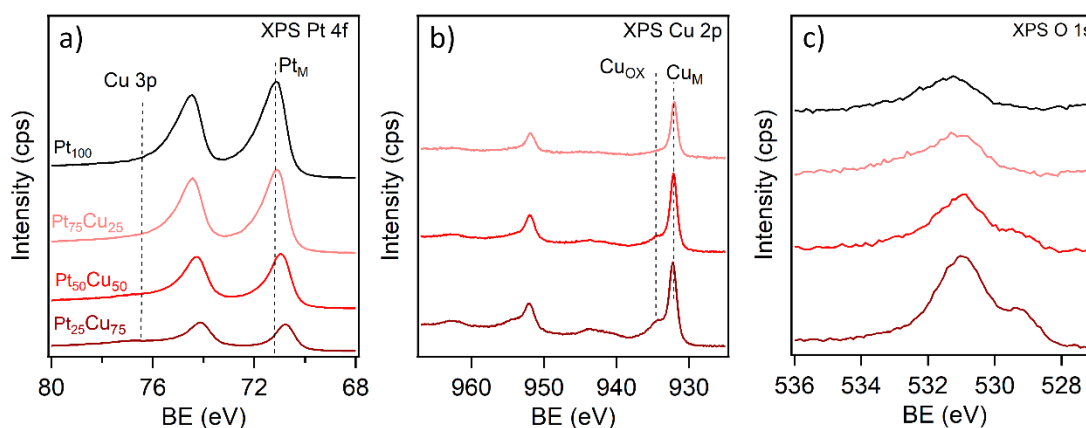


Obrázek 20: Spektra EDX katalyzátorů Pt–Cu naprášených na nGDL v různých atomárních koncentracích: a) Pt₇₅Cu₂₅, b) Pt₅₀Cu₅₀, c) Pt₂₅Cu₇₅. Ve výřezech jsou zvětšeny části spekter obsahující spektrální čáry Cu K α_1 (8,048 keV), Cu K β_1 (8,905 keV), Pt L α_1 (9,442 keV) a Pt L β_1 (11,071 keV).

Tabulka 5: Atomární koncentrace mědi ve slitinách Pt–Cu změřené pomocí EDX a XPS.

	Očekávané % Cu	% Cu EDX	% XPS
Pt ₇₅ Cu ₂₅	25	28	22
Pt ₅₀ Cu ₅₀	50	44	47
Pt ₂₅ Cu ₇₅	75	73	73

Spektra XPS vzorků Pt a Pt–Cu jsou uvedena na obr. 21. Platina ve slitinách Pt–Cu zůstávala převážně v kovovém stavu (podobně jako v případě Pt–Co), což je možné pozorovat ve spektrech Pt 4f na obr. 21 a). V tomto případě se vrcholy Pt 4f posouvaly k nižším vazebným energiím, což může být známkou tvorby slitin [53, 54]. Na rozdíl od vzorků Pt–Co spektru Cu 2p na obr. 21 b) dominuje kovová měď (932 eV) s malým množstvím mědi v oxidovaném stavu (Cu_{ox}), jež se vyskytuje nejvíce v Pt₂₅Cu₇₅, což souhlasí s měřením spektra O 1s na obr. 21 c), kde je intenzita vrcholů ve spektrech O 1s pro slitiny Pt–Cu (s výjimkou Pt₂₅Cu₇₅) podobná jako u čisté platiny. Důvodem je nižší náchylnost Cu k oxidaci oproti Co.

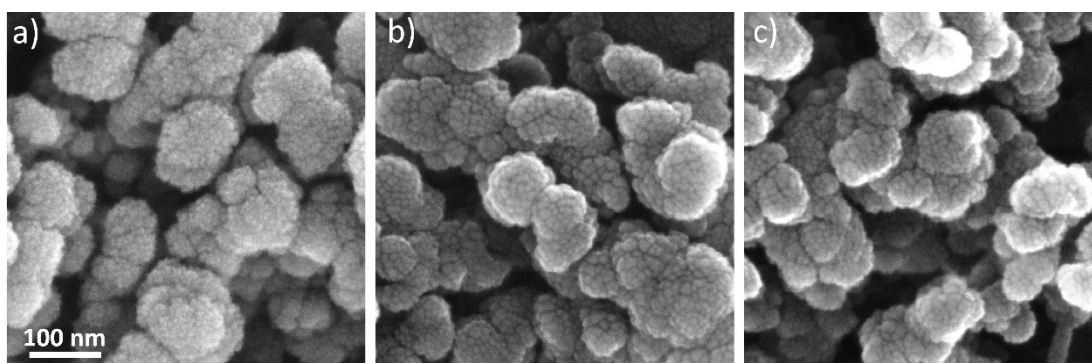


Obrázek 21: Spektra XPS katalyzátorů Pt–Cu naprášených na nGDL: a) Pt 4f, b) Cu 2p, c) O 1s.

Relativní prvkové složení slitin Pt–Cu zjištěné ze spekter XPS je shrnuto v tab. 5. Víceméně odpovídá složení změřenému EDX až na drobné odchylky.

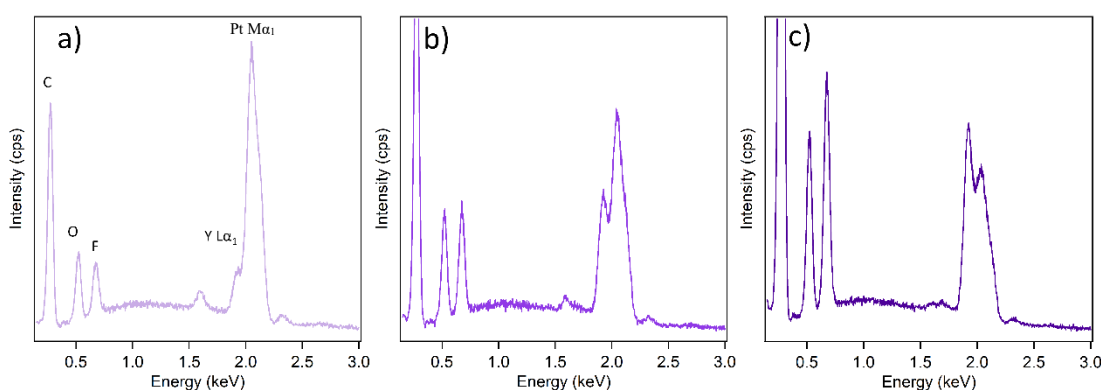
Jako poslední byly zkoumány bimetalické katalyzátory Pt–Y na nGDL v atomárních koncentracích Pt₇₅Y₂₅, Pt₅₀Y₅₀, Pt₂₅Y₇₅. Byly pořízeny snímky nanočástic těchto bimetalických slitin pomocí SEM (viz obr. 22). Nanočástice Pt₇₅Y₂₅

se podobaly nanočásticím Pt–Cu a Pt–Co. U vzorků Pt₂₅Y₇₅ a Pt₅₀Y₅₀ byly nanočástice větší než v případě Pt₇₅Y₂₅.



Obrázek 22: nGDL s naprášeným katalyzátorem Pt–Y v různých atomárních koncentracích: a) Pt₇₅Y₂₅, b) Pt₅₀Y₅₀, c) Pt₂₅Y₇₅.

Ve spektru yttria měřeného technikou EDX se nachází čára Y K α_1 (14,958 keV) [55], která se nachází na příliš vysoké energii pro měření při primární energii elektronů 20 keV. Při pokusu změřit toto spektrum při 30 keV byla intenzita vrcholů yttria příliš nízká a nebylo možné provést přesnou analýzu složení. Proto bylo přistoupeno k měření intenzity spektrální čáry Y L α_1 (1,923 keV) [55]. Intenzita této čáry byla porovnávána s čarou Pt M α_1 (2,051 keV). Naměřená spektra EDX jsou vyobrazena na obr. 23, z nich vypočtené složení katalyzátorů Pt–Y je uvedeno v tab. 6 a odpovídá složení očekávanému.

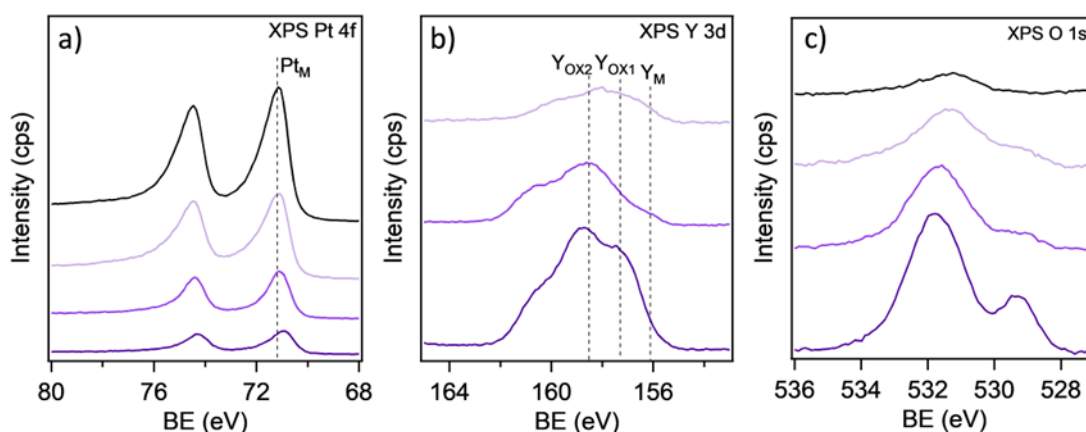


Obrázek 23: Spektra EDX katalyzátorů Pt–Y naprášených na nGDL v různých atomárních koncentracích: a) Pt₇₅Y₂₅, b) Pt₅₀Y₅₀, c) Pt₂₅Y₇₅. Jsou vyznačeny spektrální čáry Y L α_1 (1,923 keV) a Pt M α_1 (2,051 keV).

Tabulka 6: Atomární koncentrace yttria ve slitinách Pt–Y změřené pomocí EDX a XPS.

	Očekávané % Y	% Y EDX	% Y XPS
Pt ₇₅ Y ₂₅	25	23	27
Pt ₅₀ Y ₅₀	50	53	68
Pt ₂₅ Y ₇₅	75	74	88

Spektra XPS vzorků Pt–Y jsou prezentována na obr. 24. Podobně jako pro slitiny Pt–Cu se vrchol spektra Pt 4f odpovídající kovové platině (obr. 24 a)) posouvá zřejmě vlivem tvorby slitiny Pt–Y [56]. Spektra Y 3d na obr. 24 b) vykazují významně vyšší příspěvek oxidů yttria oproti kovovému yttriu (Y_M). Jedná se o Y_2O_3 (cca 156,4 eV) a $Y_2(CO_3)_3$ (cca 157,7 eV) [57]. Spektra O 1s na obr. 24 c) potvrzují toto pozorování.



Obrázek 24: Spektra XPS katalyzátorů Pt–Y: a) Pt 4f, b) Y 3d, c) O 1s.

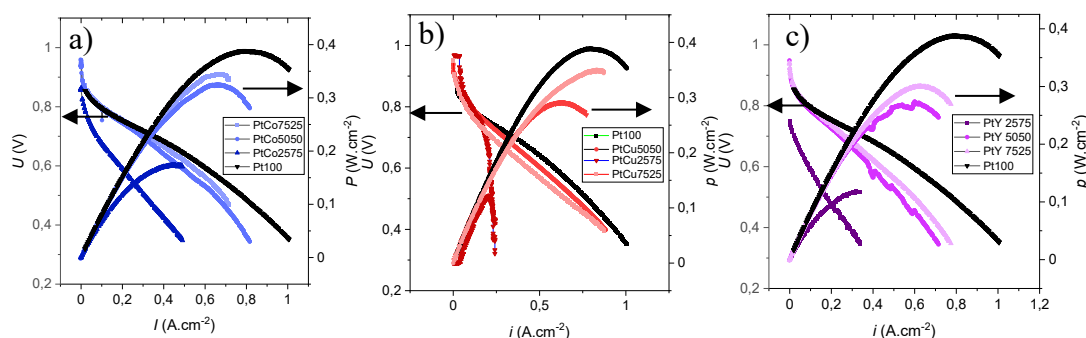
Relativní prvkové složení slitin Pt–Y odvozené ze spekter XPS je shrnuto v tab. 6. Značně se liší od složení změřeného prostřednictvím EDX, což je způsobeno výraznou tendencí yttria oxidovat. Tato oxidace způsobuje segregaci yttria na povrch slitiny Pt–Y.

3.3. Měření výkonových charakteristik palivových článků

Bimetalické katalyzátory Pt–Co, Pt–Cu a Pt–Y byly po důkladné charakterizaci testovány v PEMFC a jejich aktivita byla porovnána s aktivitou čisté platiny.

Při měření palivových článků s katalyzátory se stejným složením se naměřené výkony často lišily. To je dáno tím, že proces přípravy a testování palivového článku

nelze přesně replikovat. Proto byla prováděna tři měření se stejným složením a z nich byl vždy vypočítán průměr.



Obrázek 25: Mediánové výkonové charakteristiky palivových článků s katalyzátory a) Pt–Co, b) Pt–Cu, c) Pt–Y na katodě. Jako anoda byla použita komerční elektroda 0,3 mg.cm⁻² 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode.

Jako reference byly nejdříve změřeny výkonové charakteristiky palivových článků s 50 nm Pt na nGDL na katodě a s komerční elektrodou (0,3 mg.cm⁻² 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode) na anodové straně. Naměřená střední výkonová hustota (průměr ze třech měření) byla 0,39 W.cm⁻² (viz tab. 7).

Nejdříve byly testovány bimetalické katalyzátory Pt–Co. Všechny vzorky vykazovaly nižší výkony oproti čisté platině, nicméně rozdíly v získaných výkonových hustotách byly malé vyjma vzorku Pt₂₅Co₇₅ (viz tab. 7). Do grafu na obr. 25 a) byly vyneseny mediánové výkonové a voltampérové charakteristiky, tedy ty, kde byl naměřen druhý nejvyšší výkon ze třech měření. Článek s katalyzátorem Pt₅₀Co₅₀ vykázal v průměru stejnou výkonovou hustotu jako článek s katalyzátorem Pt₇₅Co₂₅, ačkoli obsahuje menší množství platiny než Pt₇₅Co₂₅. Nejnižší výkonová hustota byla naopak změřena při užití katalyzátoru Pt₂₅Co₇₅.

Tabulka 7: Změřené výkonové hustoty pro palivové články s katalyzátory Pt–Co.

	$p_1/\text{W.cm}^{-2}$	$p_2/\text{W.cm}^{-2}$	$p_3/\text{W.cm}^{-2}$	$p_{\text{průměr}}/\text{W.cm}^{-2}$
Pt ₁₀₀	0,44	0,39	0,35	0,39
Pt ₇₅ Co ₂₅	0,38	0,35	0,32	0,35
Pt ₅₀ Co ₅₀	0,41	0,32	0,32	0,35
Pt ₂₅ Co ₇₅	0,23	0,18	0,17	0,19

Dále bylo přistoupeno k testování bimetalických katalyzátorů Pt–Cu. Výkonové charakteristiky byly pro každé složení změřeny třikrát postupně se třemi různými vzorky katalyzátorů Pt–Cu na katodě (viz tab. 8 a mediánové výkonové charakteristiky viz obr. 25 b)). V případě Pt₇₅Cu₂₅ a Pt₅₀Cu₅₀ byly změřené výkonové hustoty o trochu nižší než u čisté platiny (ale stále srovnatelné s čistou platinou), nicméně při použití Pt₂₅Cu₇₅ byla změřena výkonová hustota mnohem nižší (průměrně 0,12 W.cm⁻²), tedy nevyhovující.

Tabulka 8: Změřené výkonové hustoty pro palivové články s katalyzátory Pt–Cu.

	$p_1/\text{W.cm}^{-2}$	$p_2/\text{W.cm}^{-2}$	$p_3/\text{W.cm}^{-2}$	$p_{\text{průměr}}/\text{W.cm}^{-2}$
Pt ₁₀₀	0,44	0,39	0,35	0,39
Pt ₇₅ Cu ₂₅	0,39	0,35	0,33	0,36
Pt ₅₀ Cu ₅₀	0,36	0,29	0,24	0,30
Pt ₂₅ Cu ₇₅	0,16	0,12	0,09	0,12

Nakonec byly testovány palivové články s bimetalickými katalyzátory Pt–Y. Naměřené výkonové charakteristiky znázorňuje obr. 25 c). V případě Pt₅₀Y₅₀ se podařilo změřit výkonové charakteristiky třech vzorků, u ostatních složení se je podařilo změřit pouze pro dva vzorky. Změřené výkony shrnuje tab.9. Všechny vzorky vykazovaly nižší výkony oproti čisté platině, ovšem rozdíly ve výkonových hustotách byly značné pouze v případě článku s katalyzátorem Pt₂₅Y₇₅.

Tabulka 9: Změřené výkonové hustoty pro palivové články s katalyzátory Pt–Y.

	$p_1/\text{W.cm}^{-2}$	$p_2/\text{W.cm}^{-2}$	$p_3/\text{W.cm}^{-2}$	$p_{\text{průměr}}/\text{W.cm}^{-2}$
Pt ₁₀₀	0,44	0,39	0,35	0,39
Pt ₇₅ Y ₂₅	0,38	0,30	-	0,34
Pt ₅₀ Y ₅₀	0,30	0,27	0,24	0,27
Pt ₂₅ Y ₇₅	0,18	0,12	-	0,15

Při porovnání výkonových hustot je nutné přihlédnout k množství platiny v katalyzátoru použitým v palivovém článku. Čím méně platiny palivový článek používá, tím je článek levnější. Proto je vhodné přepočítat změřené výkonové hustoty na specifickou výkonovou aktivitu, která nám říká, jaký výkon palivového článku můžeme získat na 1 miligram platiny.

Označíme-li jako c_{atX} atomární koncentraci kovu X, A_{rX} jeho atomární koncentraci, μ atomovou hmotnostní konstantu, m_X hmotnost kovu X a N_X počet atomů kovu X ve slitině, pak platí

$$c_{atPt} = \frac{N_{Pt}}{N_{Pt}+N_M} = \frac{\frac{m_{Pt}}{\mu_{ArPt}}}{\frac{m_{Pt}}{\mu_{ArPt}} + \frac{m_M}{\mu_{ArM}}}. \quad (11)$$

Tuto rovnici lze upravit na

$$c_{atPt} \frac{m_{Pt}}{\mu_{ArPt}} + c_{atPt} \frac{m_M}{\mu_{ArM}} = \frac{m_{Pt}}{\mu_{ArPt}}, \quad (12)$$

$$m_M = \frac{m_{Pt}A_{rM}}{c_{atPt}A_{rPt}} - \frac{m_{Pt}A_{rM}}{A_{rPt}} = \frac{m_{Pt}A_{rM}}{A_{rPt}} \left(\frac{1}{c_{atPt}} - 1 \right). \quad (13)$$

Pro slitinu Pt-M pak lze z rovnice výše odvodit vztah pro hmotnost platiny obsažené ve slitině

$$m_{Pt} = m - m_{Pt} \frac{A_{rM}}{c_{atPt}A_{rPt}} (1 - c_{atPt}), \quad (14)$$

$$m_{Pt} \left(\frac{c_{atPt}A_{rPt} + A_{rM}(1 - c_{atPt})}{c_{atPt}A_{rPt}} \right) = m, \quad (15)$$

$$m_{Pt} = \frac{m c_{atPt} A_{rPt}}{c_{atPt} A_{rPt} + (1 - c_{atPt}) A_{rM}}, \quad (16)$$

kde A_{rM} značí relativní atomovou hmotnost kovu M a m hmotnost celé slitiny.

Předpokládáme, že pro hustotu slitiny platí:

$$\rho = c_{atPt} \rho_{Pt} + c_{atM} \rho_M, \quad (17)$$

kde ρ_X označuje hustotu kovu X. Tento předpoklad je podle podložen měřeními XPS [58]. Nakonec při známé tloušťce naprášené vrstvy $h = 50$ nm a aktivní ploše článku $S = 4$ cm² platí

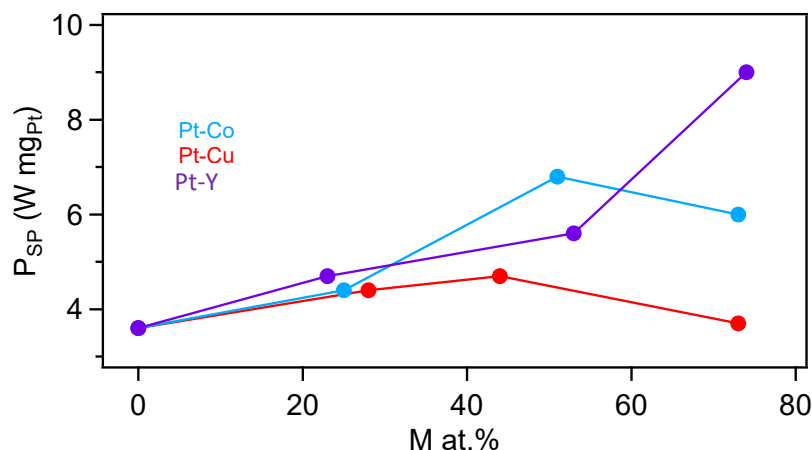
$$m = Sh\rho, \quad (18)$$

tedy

$$m_{Pt} = \frac{Sh c_{atPt} A_{rPt} ((1 - c_{atM}) \rho_{Pt} + c_{atM} \rho_M)}{(1 - c_{atM}) A_{rPt} + c_{atM} A_{rM}}. \quad (19)$$

Specifickou výkonovou aktivitu lze vypočítat vzorcem

$$P_{sp} = \frac{P}{m_{Pt}}. \quad (20)$$



Obrázek 26: Specifická výkonová aktivita různých bimetalických katalyzátorů v závislosti na atomární koncentraci neplatínového kovu ve slitině.

Specifické výkonové aktivity bimetalických katalyzátorů a čisté platiny byly zaneseny do obr. 26. Bylo zjištěno, že specifická výkonová aktivita katalyzátorů je pro všechny vzorky Pt₇₅Co₂₅, Pt₇₅Cu₂₅ a Pt₇₅Y₂₅ vyšší oproti čisté platini, a že se tato aktivita dále zvyšuje, vzroste-li atomární koncentrace neplatínového kovu na 50 %. Pro měď i pro kobalt se zde nachází maximum a při dalším zvyšování jejich koncentrace na 75 % se specifická výkonová aktivita v obou případech snižuje. Pro bimetalické katalyzátory Pt–Y se pak specifická výkonová aktivita zvyšuje spolu s rostoucí koncentrací yttria a pro slitinu Pt₂₅Y₇₅ nabývá nejvyšší hodnoty ze všech studovaných vzorků.

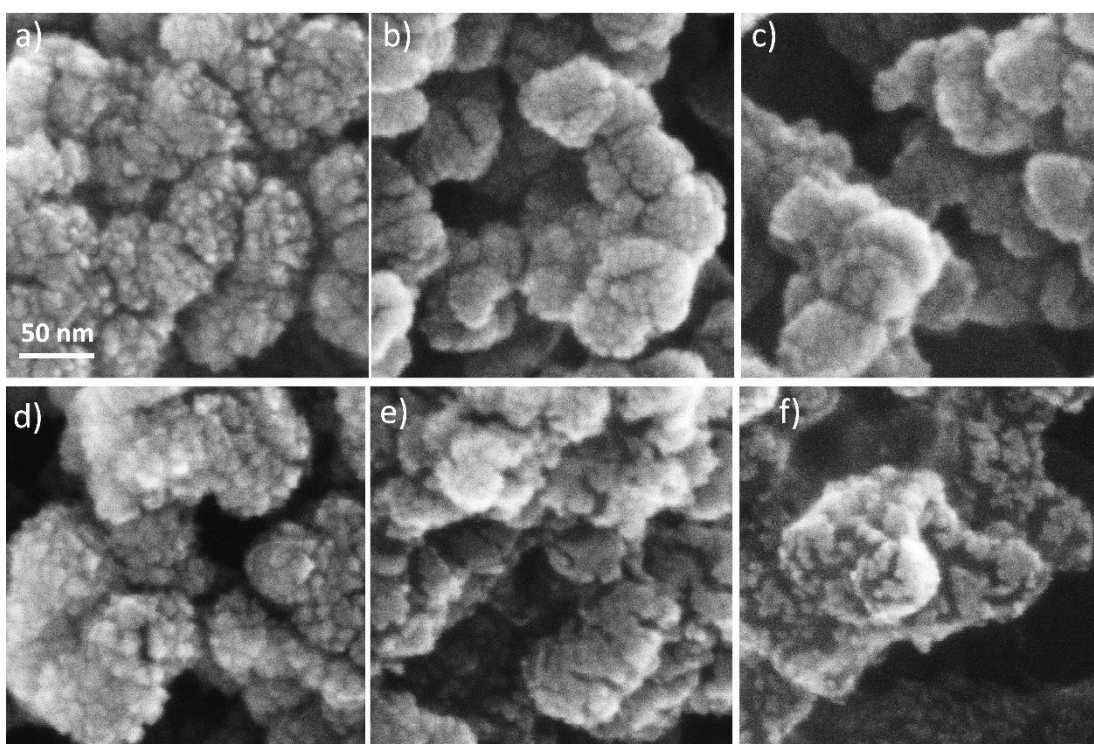
3.4. Stabilita bimetalických katalyzátorů

Bimetalické katalyzátory deponované na nGDL byly dále podrobeny degradačním testům složeným z 1000 cyklů CV v 0,1M HClO₄ od 0 do 1 V_{RHE}. Všechny vzorky byly měřeny před degradačními testy i po nich jednak pomocí SEM za účelem zjištění dopadu testů na morfologii, jednak pomocí EDX ke zjištění jejich dopadu na chemickou integritu slitin.

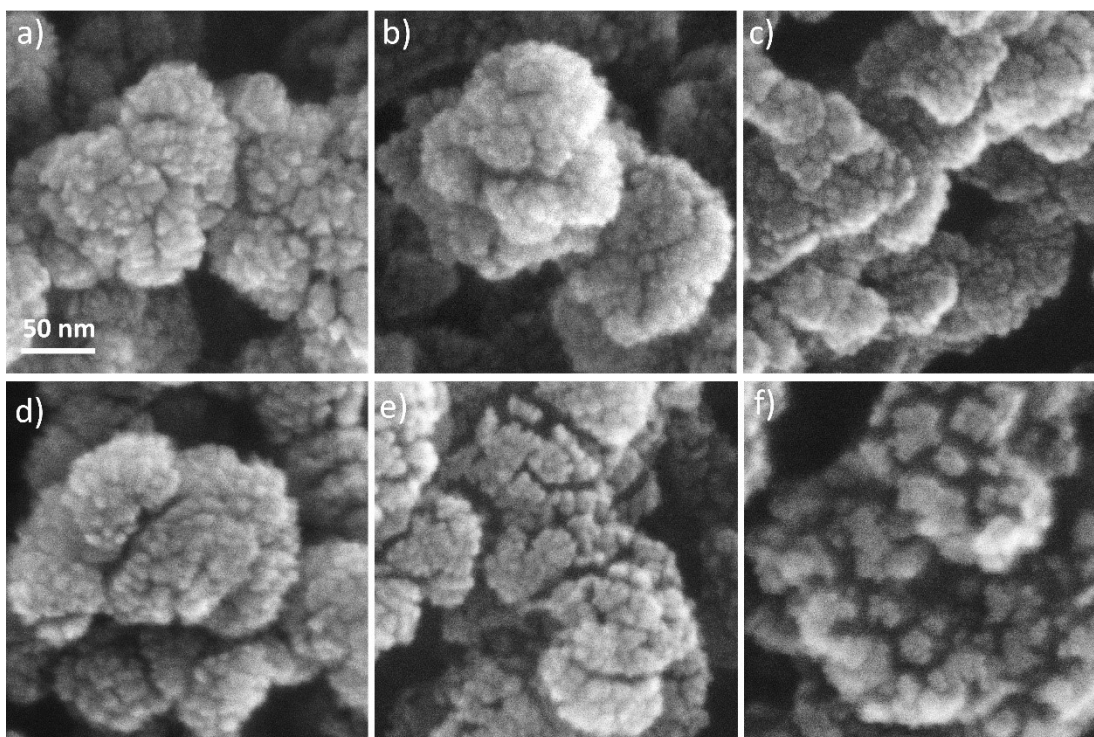
Obr. 27 ukazuje snímky vzorků Pt–Co, které byly měřeny pomocí SEM před degradačními testy i po nich. Zatímco v případě Pt₇₅Co₂₅ nebyly změny příliš výrazné, pro Pt₅₀Co₅₀ a Pt₂₅Co₇₅ byly pozorovány výrazné praskliny na povrchu, které byly výraznější pro Pt₂₅Co₇₅, a také aglomerace nanočástic, což jsou typické důkazy degradace bimetalického katalyzátoru [59].

Vzorky Pt–Cu měřené před degračními testy i po nich (viz obr. 28) vykázaly chování velmi podobné vzorkům Pt–Co. Zatímco povrch nGDL s Pt₇₅Cu₂₅ se cyklováním potenciálu příliš nezměnil, což značí vyšší stabilitu katalyzátoru, na povrchu Pt₅₀Cu₅₀ bylo po cyklování pozorováno zvýšené množství prasklin, přičemž morfologie povrchu Pt₂₅Cu₇₅ se výrazně změnila.

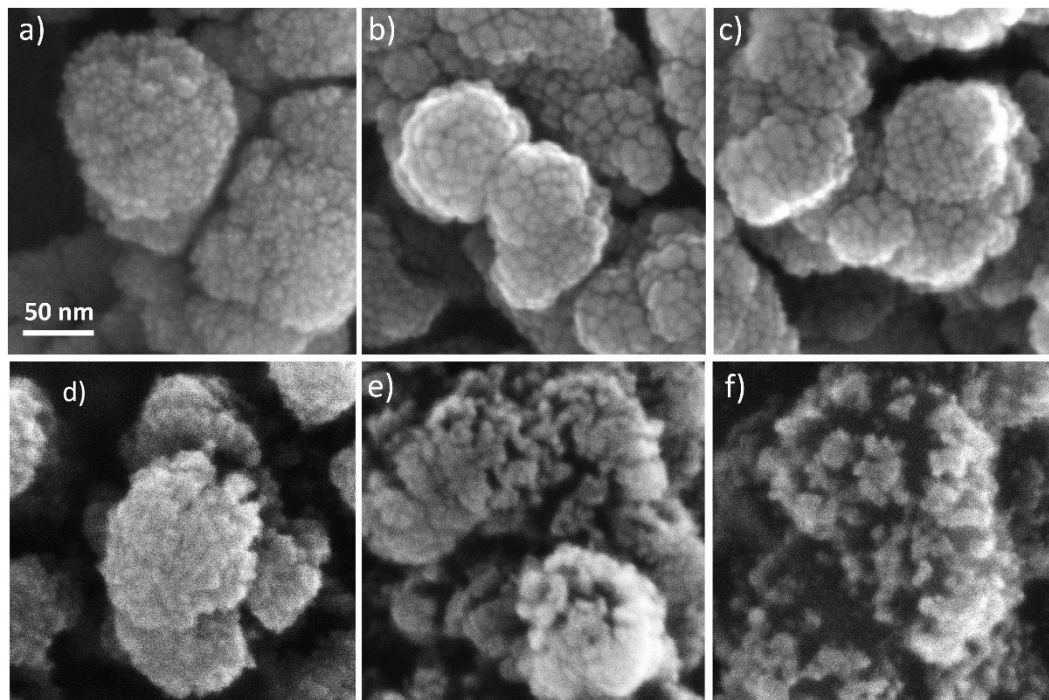
V případě katalyzátorů Pt–Y byly pozorované morfologické změny ještě výraznější než v případě ostatních bimetalických katalyzátorů (viz obr. 29). Po cyklování bylo pozorováno narušení katalytické vrstvy vlivem rozpouštění katalyzátoru u vzorku Pt₅₀Y₅₀ a v ještě větší míře u Pt₂₅Y₇₅.



Obrázek 27: Snímky nGDL s naprášenými 50nm vrstvami katalyzátoru Pt–Co získané pomocí SEM: a) Pt₇₅Co₂₅, b) Pt₅₀Co₅₀, c) Pt₂₅Co₇₅ před potenciálovým cyklováním; d) Pt₇₅Co₂₅, e) Pt₅₀Co₅₀, f) Pt₂₅Co₇₅ po potenciálovém cyklování. Měřítka je na všech snímcích stejné.



Obrázek 28: Snímky nGDL s naprášenými 50nm vrstvami katalyzátoru Pt–Cu pořízené pomocí SEM: a) Pt₇₅Cu₂₅, b) Pt₅₀Cu₅₀, c) Pt₂₅Cu₇₅ před potenciálovým cyklováním; d) Pt₇₅Cu₂₅, e) Pt₅₀Cu₅₀, f) Pt₂₅Cu₇₅ po potenciálovém cyklování. Měřítka je na všech snímcích stejné.



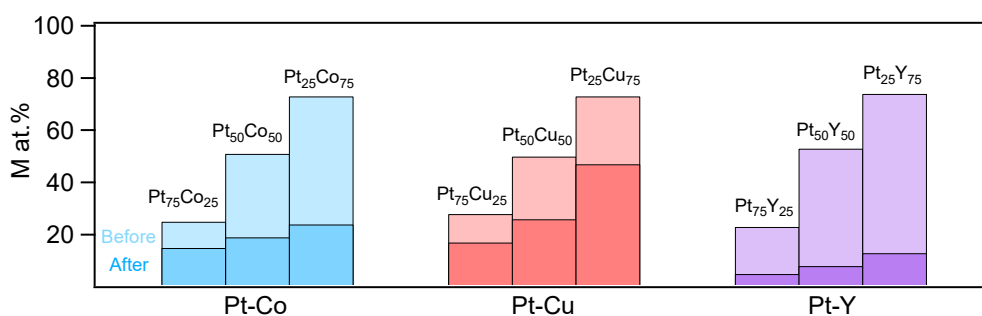
Obrázek 29: Snímky nGDL s naprášenými 50nm vrstvami katalyzátoru Pt–Y pořízené prostřednictvím SEM: a) Pt₇₅Y₂₅, b) Pt₅₀Y₅₀, c) Pt₂₅Y₇₅ před potenciálovým cyklováním; d) Pt₇₅Y₂₅, e) Pt₅₀Y₅₀, f) Pt₂₅Y₇₅ po potenciálovém cyklování. Měřítka je na všech snímcích stejné.

Tvorba prasklin popsaných výše je zřejmým důsledkem rozpouštění Co, Cu a Y ze slitiny. Je známo, že tyto kovy jsou podle Pourbaixových diagramů v kyselém prostředí méně stabilní než Pt [60].

Měřením spekter EDX před degračními testy a po nich bylo zjištěno výrazné snížení koncentrace kobaltu ve všech třech slitinách Pt–Co (viz obr. 30). Změřená atomární koncentrace kobaltu ve vzorku Pt₇₅Co₂₅ klesla z 25 na 16 at.%, ve vzorku Pt₅₀Co₅₀ byl zaznamenán pokles z 51 na 19 at.% a ve vzorku Pt₂₅Co₇₅ atomární koncentrace kobaltu klesla ze 73 na 29 at.%.

Koncentrace mědi ve slitinách Pt–Cu změřené pomocí EDX po cyklování klesly (viz obr. 30), nicméně pokles nebyl tak výrazný ve srovnání s vývojem koncentrace kobaltu ve slitinách Pt–Co. V katalyzátoru Pt₇₅Cu₂₅ byl zaznamenán pokles koncentrace mědi z 28 na 17 %, takže se choval podobně jako Pt₇₅Co₂₅. Atomární koncentrace mědi v Pt₅₀Cu₅₀ byla po cyklování 26 % a v Pt₂₅Cu₇₅ 47 %, což je značně menší úbytek než u Pt₅₀Co₅₀ a Pt₂₅Co₇₅.

Pomocí EDX byla změřena také koncentrace yttria ve slitinách Pt–Y po cyklování (viz obr. 30). Došlo k jejímu razantnímu snížení. Koncentrace Y v Pt₇₅Y₂₅ se zmenšila na 5 % a v Pt₅₀Y₅₀ na 8 %. Dokonce i ve vzorku Pt₂₅Y₇₅ byla změřená koncentrace yttria pouze 13 %.



Obrázek 30: Koncentrace kobaltu, mědi a yttria v bimetalických katalyzátorech před cyklováním v elektrochemické cele a po něm.

Diskuse

Bylo ověřeno, že morfologie všech zkoumaných slitin je podobná, tudíž její případný vliv na aktivitu katalyzátorů Pt–M se neprojevuje v rozdílech změřených aktivit katalyzátorů. Aktivita zkoumaných katalyzátorů proto závisí pouze na jejich složení.

Zjištěné koncentrace kobaltu, mědi a yttria ve spektrech EDX naměřených pro připravené katalyzátory odpovídaly koncentracím očekávaným. Při měření XPS byly změřeny o trochu vyšší koncentrace kobaltu a yttria než při měření EDX, což může souviset s menší informační hloubkou XPS. Tyto slitiny totiž vykazovaly silnou oxidaci na povrchu, což, jak známo, vede k segregaci Co nebo Y k povrchu slitiny. Přítomnost oxidovaného kobaltu je dána tím, že se kobalt na vzduchu pokrývá vrstvou Co(OH)_2 o tloušťce 0,8 až 1,0 nm během několika sekund, což je o několik řádů kratší čas než doba vystavení vzorků připravených slitin vzduchu před měřením XPS [50]. Ve spektrech XPS slitin Pt–Y převažovaly příspěvky oxidovaného stavu, podobně jako u kobaltu, což je důsledkem oxidace yttria na povrchu slitiny. Ve spektrech XPS Pt–Cu byl pozorován menší příspěvek oxidovaného stavu než v případě kobaltu, což je dáno tím, že oxidace mědi je ve srovnání s kobaltem mnohem pomalejší a proces trvá několik měsíců [61]. Z tohoto důvodu je rozdíl v koncentracích naměřených technikami EDX a XPS pro slitinu Pt–Cu menší.

Výskyt kobaltu a yttria na povrchu slitin není z hlediska vývoje bimetalického katalyzátoru ideálním stavem, neboť chceme, aby byl nestabilní kov skryt pod tenkou vrstvou platiny. Nicméně je nutné uvážit, že oxidy kovů na povrchu se v korozivním prostředí katody rozpouští, tedy při testování palivového článku se na povrchu již nevyskytují.

Ve spektrech XPS bimetalických slitin byl pozorován posun vrcholů platiny, což může souviset s tvorbou slitin. V případě katalyzátorů Pt–Cu a Pt–Y se jednalo o posun k nižším vazebným energiím s rostoucí koncentrací Cu, případně Y, kdežto pro slitiny Pt–Co se ve spektrech vyskytoval opačný posun, což dobře odpovídá literatuře [49, 53, 54, 56]. Posun vazebných energií souvisí s posunem d-pásu, který ovlivňuje aktivitu katalyzátoru.

Bylo změřeno, že výkonové hustoty palivových článků při rostoucí koncentraci neplatinového kovu obecně klesají, což bylo očekáváno, protože všechny katalytické vrstvy měly stejnou tloušťku, tudíž ty s vyšší koncentrací kovu M (Co, Cu, Y)

obsahovaly méně platiny. Nicméně důležitý je přepočítání aktivity na hmotnost použité platiny. Jak katalyzátory Pt–Co, tak Pt–Cu vykázaly zvýšenou specifickou výkonovou aktivitu oproti katodě s čistou platinou. V obou případech byly nejlepšími katalyzátory ty s 50% obsahem kobaltu, respektive mědi. Katalyzátory Pt–Y vykazovaly nejvyšší specifickou výkonovou aktivitu. Ta rostla se zvyšováním koncentrace yttria a dosáhla nejvyšší hodnoty pro Pt₂₅Y₇₅.

Spolehlivé katodové katalyzátory by také měly vykazovat dobrou stabilitu. Po cyklování bylo v případě všech vzorků Pt–Co ve spektrech EDX pozorováno výrazné snížení koncentrace kobaltu v důsledku jeho rozpouštění. Rozpouštění kobaltu bylo významnější při vyšších koncentracích kobaltu ve slitině, kdy atomární koncentrace klesla v případě Pt₂₅Co₇₅ a Pt₅₀Co₅₀ na méně než polovinu původní koncentrace. O degradaci katalyzátoru svědčí i pozorované praskliny v katalytických vrstvách a aglomerace nanočástic po cyklování potenciálu. Změny morfologie povrchu byly výraznější při větších koncentracích kobaltu, což je v souladu se zjištěním jeho snadnějšího rozpouštění. Po cyklování katalyzátorů Pt–Cu byl pozorován menší úbytek koncentrace mědi. To svědčí o vyšší stabilitě katalyzátorů Pt–Cu, nicméně známky degradace ve formě prasklin byly pro Pt₅₀Cu₅₀ a Pt₂₅Cu₇₅ na snímcích po cyklování také zaznamenány. V případě katalyzátorů Pt–Y byl úbytek koncentrace ještě výraznější i v porovnání s katalyzátory Pt–Co. Spolu s pozorovanými změnami morfologie jde o známku snadného rozpouštění yttria v pracovních podmínkách palivového článku.

Celkově nejvyšší specifické výkonové aktivity dosahovaly katalyzátory typu Pt₅₀M₅₀ a Pt₂₅M₇₅, ovšem ty zároveň trpěly nízkou stabilitou. Nicméně specifické výkonové aktivity katalyzátorů typu Pt₇₅M₂₅ byly ve srovnání s čistou platinou o 25 až 30 % vyšší a nebyla u nich pozorována výrazná degradace. Specifická výkonová aktivita byla větší u katalyzátorů Pt–Y, avšak jejich stabilita byla ve srovnání s Pt–Cu a Pt–Co nižší.

Závěr

Magnetronovým naprašováním byly připraveny bimetalické katalyzátory Pt–Co, Pt–Cu a Pt–Y se třemi koncentracemi platiny pro každý kov, tedy s celkem devíti různými složeními. Sestávaly z nanočástic, které byly zobrazeny pomocí SEM. Měření EDX a XPS bylo ověřeno složení katalyzátorů. Pomocí XPS byl zjištěn oxidační stav kovů ve slitinách, přičemž byla detekována výrazná oxidace kobaltu a yttria, naopak měď se oxidovala velmi málo.

Bimetalické slitiny byly testovány v PEMFC a porovnány s PEMFC obsahujícím čistou platinu. Byl zjištěn nárůst specifické výkonové aktivity oproti čisté platině u všech testovaných bimetalických katalyzátorů vyjma Pt₂₅Cu₇₅. Jako nejaktivnější se ukázal katalyzátor Pt₂₅Y₇₅, u kterého byl naměřen nárůst specifické výkonové aktivity okolo 150 % ve srovnání s čistou platinou. V případě kobaltu byl u vzorku Pt₅₀Co₅₀ naměřen nárůst specifické výkonové aktivity přibližně o 90 %, u mědi byl pak pro vzorek Pt₅₀Cu₅₀ naměřen nárůst specifické výkonové aktivity přibližně o 30 %.

Po cyklování potenciálu v elektrochemické cele byla pozorována degradace bimetalických vrstev spočívající v jejich narušení a rozpouštění neplatinových kovů. Efekty se projevovaly výrazněji při menších koncentracích platiny pro katalyzátory Pt–Co a Pt–Y, naopak katalyzátory Pt–Cu byly stabilnější. Bimetalické katalyzátory typu Pt₇₅M₂₅ se vyznačovaly výhodnou kombinací stability a zvýšené specifické výkonové aktivity oproti čisté platině.

Seznam použité literatury

- [1] IPCC, 2022: Summary for Policymakers [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, M. Tignor, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Lössche, V. Möller, A. Okem (eds.)]. In: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Lössche, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK a New York, NY, USA, str. 3–33, doi:10.1017/9781009325844.001
- [2] IPCC, 2022: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK a New York, NY, USA. doi: 10.1017/9781009157926.001.
- [3] Evropská komise, Zelená dohoda pro Evropu. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_cs, 2022 (citováno 15. října 2022)
- [4] P. Serp a J. L. Figueredo. Fuel Cell Handbook. 7. vydání. Morgantown, Západní Virginie: EGG Technical Services, 2004. ISBN 1365101134.
- [5] POLLET, Bruno G., Shyam S. KOCHA a Iain STAFFELL. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. Current Opinion in Electrochemistry [online]. 2019, 16, 90-95 [cit. 2022-10-15]. ISSN 24519103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2019.04.021
- [6] Z. Qi: Proton Exchange Membrane Fuel Cells, CRC Press, Boca Ralton, 2014, ISBN13: 978-1-4665-1370-9.
- [7] LI, Jiawen a Tao YU. Sensors Integrated Control of PEMFC Gas Supply System Based on Large-Scale Deep Reinforcement Learning. Sensors [online]. 2021, 21(2) [cit. 2022-10-23]. ISSN 1424-8220. Dostupné z:

- [8] Transport and Interfacial Phenomena. In: Berkeley: University of California [online]. UC Regents, 2022 [cit. 2022-12-18]. Dostupné z: <http://www.cchem.berkeley.edu/cjrgrp/Research.html>
- [9] BIZON, N. On tracking robustness in adaptive extremum seeking control of the fuel cell power plants. *Applied Energy* [online]. 2010, 87(10), 3115-3130 [cit. 2022-10-25]. ISSN 03062619. Dostupné z: [doi:10.1016/j.apenergy.2010.04.007](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.04.007)
- [10] STEPHENS, Ifan E. L., Alexander S. BONDARENKO, Ulrik GRØNBJERG, Jan ROSSMEISL a Ib CHORKENDORFF. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy & Environmental Science* [online]. 2012, 5(5) [cit. 2022-12-03]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: [doi:10.1039/c2ee03590a](https://doi.org/10.1039/c2ee03590a)
- [11] HOLTON, Oliver T. a Joseph W. STEVENSON. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platinum Metals Review* [online]. 2013, 57(4), 259-271 [cit. 2022-12-19]. ISSN 00321400. Dostupné z: [doi:10.1595/147106713X671222](https://doi.org/10.1595/147106713X671222)
- [12] STAMENKOVIC, Vojislav R., Bongjin Simon MUN, Matthias ARENZ, Karl J. J. MAYRHOFER, Christopher A. LUCAS, Guofeng WANG, Philip N. ROSS a Nenad M. MARKOVIC. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature Materials* [online]. 2007, 6(3), 241-247 [cit. 2022-12-03]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: [doi:10.1038/nmat1840](https://doi.org/10.1038/nmat1840)
- [13] [NØRSKOV, J. K., J. ROSSMEISL, A. LOGADOTTIR, L. LINDQVIST, J. R. KITCHIN, T. BLIGAARD a H. JÓNSSON. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2004, 108(46), 17886-17892 [cit. 2022-12-18]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: [doi:10.1021/jp047349j](https://doi.org/10.1021/jp047349j)
- [14] STRASSER, Peter, Shirlaine KOH, Toyli ANNIYEV, et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry* [online]. 2010, 2(6), 454-460 [cit. 2022-12-03]. ISSN 1755-4330. Dostupné z: [doi:10.1038/nchem.623](https://doi.org/10.1038/nchem.623)
- [15] STEPHENS, Ifan E. L., Alexander S. BONDARENKO, Francisco J. PEREZ-ALONSO, et al. Tuning the Activity of Pt(111) for Oxygen Electroreduction

- by Subsurface Alloying. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2011, 133(14), 5485-5491 [cit. 2022-12-03]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja111690g
- [16] MAROUN, F., F. OZANAM, O. M. MAGNUSSEN a R. J. BEHM. The Role of Atomic Ensembles in the Reactivity of Bimetallic Electrocatalysts. *Science* [online]. 2001, 293(5536), 1811-1814 [cit. 2022-12-03]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1061696
- [17] WANG, Xiaoqian, Zhijun LI, Yunteng QU, Tongwei YUAN, Wenyu WANG, Yuen WU a Yadong LI. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. *Chem* [online]. 2019, 5(6), 1486-1511 [cit. 2022-12-03]. ISSN 24519294. Dostupné z: doi:10.1016/j.chempr.2019.03.002
- [18] STAMENKOVIC, Vojislav, Bongjin Simon MUN, Karl J. J. MAYRHOFER, Philip N. ROSS, Nenad M. MARKOVIC, Jan ROSSMEISL, Jeff GREELEY a Jens K. NØRSKOV. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2006, 45(18), 2897-2901 [cit. 2022-12-04]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200504386
- [19] LINDAHL, Niklas, Eleonora ZAMBURLINI, Ligang FENG, et al. High Specific and Mass Activity for the Oxygen Reduction Reaction for Thin Film Catalysts of Sputtered Pt 3 Y. *Advanced Materials Interfaces* [online]. 2017, 4(13) [cit. 2022-12-04]. ISSN 21967350. Dostupné z: doi:10.1002/admi.201700311
- [20] VELÁZQUEZ-PALENZUELA, Amado, Federico MASINI, Anders F. PEDERSEN, et al. The enhanced activity of mass-selected Pt Gd nanoparticles for oxygen electroreduction. *Journal of Catalysis* [online]. 2015, 328, 297-307 [cit. 2022-12-04]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2014.12.012
- [21] VELAYUTHAM, Rajavel, Karthikeyan PALANISAMY, Ramu MANIKANDAN, Thiagarajan VELUMANI, Senthil KUMAR AP, Joaquim PUIGDOLLERS a Byung CHUL KIM. Synergetic effect induced/tuned bimetallic nanoparticles (Pt-Ni) anchored graphene as a catalyst for oxygen reduction reaction and scalable SS-314L serpentine flow field proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Materials Science and Engineering: B*

- [online]. 2022, 282 [cit. 2022-12-05]. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2022.115780
- [22] LI, Junrui, Shubham SHARMA, Xiaoming LIU, et al. Hard-Magnet L10-CoPt Nanoparticles Advance Fuel Cell Catalysis. *Joule* [online]. 2019, 3(1), 124-135 [cit. 2022-12-05]. ISSN 25424351. Dostupné z: doi:10.1016/j.joule.2018.09.016
- [23] LI, Xiang, Li AN, Xiayan WANG, Fan LI, Ruqiang ZOU a Dingguo XIA. Supported sub-5nm Pt–Fe intermetallic compounds for electrocatalytic application. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, 22(13) [cit. 2022-12-05]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm16504j
- [24] CHEN, Chen, Yijin KANG, Ziyang HUO, et al. Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces. *Science* [online]. 2014, 343(6177), 1339-1343 [cit. 2022-12-05]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1249061
- [25] FU, Shaofang, Chengzhou ZHU, Qiorong SHI, Haibing XIA, Dan DU a Yuehe LIN. Highly branched Pt–Cu bimetallic alloy nanodendrites with superior electrocatalytic activities for oxygen reduction reactions. *Nanoscale* [online]. 2016, 8(9), 5076-5081 [cit. 2022-12-05]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR07682J
- [26] CHONG, Lina, Jianguo WEN, Joseph KUBAL, et al. Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks. *Science* [online]. 2018, 362(6420), 1276-1281 [cit. 2022-12-06]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aau0630
- [27] Toyota details design of fuel cell system in Mirai; work on electrode catalysts. In: *Green Car Congress* [online]. BioAge Group, LLC., 2022, 19. 4. 2016 [cit. 2022-12-07]. Dostupné z: <https://www.greencarcongress.com/2016/04/20160419-toyota.html>
- [28] LIANG, Jie, Qian LIU, Tingshuai LI, et al. Magnetron sputtering enabled sustainable synthesis of nanomaterials for energy electrocatalysis. *Green Chemistry* [online]. 2021, 23(8), 2834-2867 [cit. 2023-04-22]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/D0GC03994B
- [29] WANG, Fengyi, Haitao ZHAO, Jie LIANG, et al. Magnetron sputtering enabled synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy

- storage. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2020, 8(39), 20260-20285 [cit. 2023-04-23]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/D0TA07644A
- [30] SESHAN, Krishna. *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition* [online]. CRC Press, 2002 [cit. 2022-11-12]. ISBN 9780429076749. Dostupné z: doi:10.1201/9781482269680
- [31] Surface Physics Group, Magnetron sputtering principle. <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/magsputt-principles>, 2021 (citováno 12. listopadu 2022)
- [32] Metal Deposition: Plasma-Based Processes. In: SHOHET, J. Leon, ed. *Encyclopedia of Plasma Technology* [online]. CRC Press, 2016, 2016-12-12, s. 722-740 [cit. 2022-11-12]. ISBN 9781482214314. Dostupné z: doi:10.1081/E-EPLT-120053919
- [33] Angstrom sciences, Magnetron Sputtering. <https://www.angstromsciences.com/magnetron-sputtering-deposition>, 2021 (citováno 29. listopadu 2022)
- [34] J. Nebesářová. Akademie věd České republiky, Elektronová mikroskopie pro biology. 13. 1. 2002 [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <http://lembook.paru.cas.cz/index.html>
- [35] BRADBURY, Savile, Brian FORD a David C. JOY. Scanning electron microscope. In: *Britannica* [online]. Chicago: Encyclopedia Britannica, 30. 10. 2019 [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- [36] TESCAN, A.S. *Scanning electron microscope Mira 3 FEG-SEM Instructions for Use*. Brno, 2011.
- [37] S. Daniš, *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*, Matfyzpress, Praha, 2019. ISBN 978-80-7378-376-1.
- [38] UL-HAMID, Anwar. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018 [cit. 2022-11-07]. ISBN 978-3-319-98481-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-98482-7
- [39] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Augerův jev. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. Online Domain Tools, 2022 [cit. 2022-11-02]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1682-augeruv-jev>

- [40] RIDZEL, Olga Yu., Vytautas ASTAŠAUSKAS a Wolfgang S.M. WERNER. Low energy (1–100 eV) electron inelastic mean free path (IMFP) values determined from analysis of secondary electron yields (SEY) in the incident energy range of 0.1–10 keV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* [online]. 2020, 241 [cit. 2022-11-02]. ISSN 03682048. Dostupné z: doi:10.1016/j.elspec.2019.02.003
- [41] J.M. Wagner, *X-ray photoelectron spectroscopy*, Nova Science Publishers, New York, c2011. ISBN 978-1-61668-915-5.
- [42] BVCRIST. File:System2.gif. In: *Wikimedia Commons: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2004-, 31. 3. 2009 [cit. 2022-11-28]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:System2.gif>
- [43] HOLLANDER, J. a JOLLY, W. *X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 1970. LBNL Report #: UCRL-19158. Dostupné z: <https://escholarship.org/uc/item/4x44q3dx>
- [44] P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. F. Moulder a W. F. Stickle. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie, Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 9780964812413.
- [45] Cyclic Voltammetry. In: *LibreTexts* [online]. LibreTexts, 2023, 15. 8. 2020 [cit. 2023-02-21]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumentation_and_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumentation_and_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
- [46] Reference Electrodes. In: *LibreTexts* [online]. LibreTexts, 2023, 9. 6. 2020 [cit. 2023-03-28]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes)

- [47] X-ray Data Booklet, Platinum.
https://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Pt_Web_data.htm, 2000
(citováno 22. ledna 2023)
- [48] X-ray Data Booklet, Cobalt.
https://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Co_Web_data.htm, 2000
(citováno 15. února 2023)
- [49] VOROKHTA, Mykhailo, Ivan KHALAKHAN, Michal VÁCLAVŮ, et al. Surface composition of magnetron sputtered Pt–Co thin film catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science* [online]. 2016, 365, 245-251 [cit. 2023-04-20]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.004
- [50] TOMPKINS, H. G. a J. A. AUGIS. The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467°C. *Oxidation of Metals* [online]. 1981, 16(5-6), 355-369 [cit. 2023-04-15]. ISSN 0030-770X. Dostupné z: doi:10.1007/BF00611349
- [51] XIN, Huolin L., Selim ALAYOGLU, Runzhe TAO, et al. Revealing the Atomic Restructuring of Pt–Co Nanoparticles. *Nano Letters* [online]. 2014, 14(6), 3203-3207 [cit. 2023-04-21]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl500553a
- [52] X-ray Data Booklet, Copper.
https://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Cu_Web_data.htm, 2000
(citováno 15. února 2023)
- [53] PENG, Xinglan, Duhong CHEN, Xiulin YANG, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Highly Dispersed PtCu Nanoparticles on Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene Networks with Remarkably Enhanced Methanol Electrooxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2016, 8(49), 33673-33680 [cit. 2023-04-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b11800
- [54] HUANG, Meihua, Yingying JIANG, Chuanhong JIN, Jie REN, Zhiyou ZHOU a Lunhui GUAN. Pt–Cu alloy with high density of surface Pt defects for efficient catalysis of breaking C–C bond in ethanol. *Electrochimica Acta* [online]. 2014, 125, 29-37 [cit. 2023-04-21]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2014.01.085

- [55] X-ray Data Booklet, Yttrium.
https://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Y_Web_data.htm, 2000
(citováno 16. února 2023)
- [56] BROWN, Rosemary, Mykhailo VOROKHTA, Ivan KHALAKHAN, et al.
Unraveling the Surface Chemistry and Structure in Highly Active Sputtered Pt 3 Y Catalyst Films for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2020, 12(4), 4454-4462 [cit. 2023-04-22]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.9b17817
- [57] Yttrium. In: ThermoFischer Scientific [online]. Brno: Thermo Fisher Scientific, 2023 [cit. 2023-04-24]. Dostupné z:
<https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/yttrium.html>
- [58] KHALAKHAN, Ivan, Lukáš SUPIK, Mykhailo VOROKHTA, et al.
Compositionally tuned magnetron co-sputtered PtxNi100-x alloy as a cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science* [online]. 2020, 511 [cit. 2023-04-27]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.145486
- [59] BOGAR, Marco, Yurii YAKOVLEV, Daniel John Seale SANDBECK, Serhiy CHEREVKO, Iva MATOLÍNOVÁ, Heinz AMENITSCH a Ivan KHALAKHAN. Interplay Among Dealloying, Ostwald Ripening, and Coalescence in Pt X Ni 100– X Bimetallic Alloys under Fuel-Cell-Related Conditions. *ACS Catalysis* [online]. 2021, 11(18), 11360-11370 [cit. 2023-04-26]. ISSN 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.1c01111
- [60] POURBAIX, Marcel. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Přeložil James A. FRANKLIN. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [61] PLATZMAN, Ilia, Reuven BRENER, Hossam HAICK a Rina TANNENBAUM. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2008, 112(4), 1101-1108 [cit. 2023-04-16]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp076981k

Seznam tabulek

Tabulka 1: Parametry naprašování pro přípravu vrstvy platiny a bimetalických katalyzátorů Pt–Co o tloušťce 50 nm. P_{Pt} značí naprašovací výkon pro platinový terč, P_{Co} naprašovací výkon pro kobaltový terč a t označuje dobu naprašování. Nulový výkon znamená, že z daného terče naprašováno nebylo.....	24
Tabulka 2: Parametry naprašování pro přípravu vrstvy bimetalických katalyzátorů Pt–Cu o tloušťce 50 nm. P_{Pt} značí naprašovací výkon pro platinový terč, P_{Cu} naprašovací výkon pro měděný terč a t označuje dobu naprašování.	24
Tabulka 3: Parametry naprašování pro přípravu vrstvy bimetalických katalyzátorů Pt–Y o tloušťce 50 nm. P_{Pt} značí naprašovací výkon pro platinový terč, P_Y naprašovací výkon pro yttriový terč a t označuje dobu naprašování.	24
Tabulka 4: Složení bimetalických slitin Pt–Co změřené pomocí EDX a XPS.....	26
Tabulka 5: Atomární koncentrace mědi ve slitinách Pt–Cu změřené pomocí EDX a XPS.	29
Tabulka 6: Atomární koncentrace yttria ve slitinách Pt–Y změřené pomocí EDX a XPS.....	31
Tabulka 7: Změřené výkonové hustoty pro palivové články s katalyzátory Pt–Co...	32

Seznam obrázků

Obrázek 1: Skladba a princip PEMFC. Převzato z [7].....	2
Obrázek 2: Funkce nosiče katalyzátoru. Převzato z [8].	3
Obrázek 3: Voltampérová a výkonová charakteristika palivového článku.....	4
Obrázek 4: Průběh ORR v závislosti na napětí. Vypočítáno pro katalyzátor Pt ₇₅ Y ₂₅ . Převzato z [10].	6
Obrázek 5: Vulkánový graf popisující závislost ORR aktivity vybraných bimetalických katalyzátorů na vazbě s kyslíkem. Převzato z [10].....	7
Obrázek 6: Nanomříž Pt ₇₅ Ni ₂₅ . Nahoře je znázorněna struktura, dole obraz TEM. Převzato z [24].	9
Obrázek 7: Princip magnetronového naprašování. Převzato z [32].	11
Obrázek 8: a) Schéma magnetronového naprašování, v tomto případě simultánní naprašování platiny a mědi. Analogicky byly naprašovány i bimetalické katalyzátory Pt–Co a Pt–Y. b) Použitý magnetron s dvěma terči, které jsou umístěny v levé a pravé části komory spolu s napájením a vodním chlazením. Vpravo dole se nachází přívod pracovního plynu (argonu).....	13
Obrázek 9: Řádkovací elektronový mikroskop: a) schéma elektronové optiky mikroskopu [36], b) schéma interakce elektronového svazku se vzorkem [34].	14
Obrázek 10: Řádkovací elektronový mikroskop Tescan MIRA 3 použitý v experimentu.....	16
Obrázek 11: Použitý detektor EDX Bruker XFlash připojený k řádkovacímu elektronovému mikroskopu Tescan MIRA 3.....	17
Obrázek 12: Princip a jednotlivé komponenty XPS. Převzato z [42].	18
Obrázek 13: a) elektrochemická cela pro cyklickou voltametrii, b) detail umístění vzorku v elektrochemické cele.....	20
Obrázek 14: a) testovací stanice Greenlight TP5 Research Cell sloužící k testování palivových článků, b) palivový článek použitý v experimentu, pohled dovnitř.	21
Obrázek 15: a) Snímek povrchu nGDL pokrytého naprašovanou 50nm vrstvou platiny získaný pomocí SEM. Na povrchu jsou nanočástice platiny o průměru 10 nm, b) Spektrum EDX vzorku nGDL s 50 nm tlustou vrstvou Pt. V přibližné oblasti se vyskytují spektrální čáry L α_1 (9,442 keV) a L β_1 (11,071 keV).	25
Obrázek 16: nGDL s naprašovaným katalyzátorem Pt-Co v různých atomárních koncentracích: a) Pt ₇₅ Co ₂₅ , b) Pt ₅₀ Co ₅₀ , c) Pt ₂₅ Co ₇₅	25

Obrázek 17: Spektra EDX katalyzátorů Pt–Co naprášených na nGDL v různých atomárních koncentracích: a) Pt ₇₅ Co ₂₅ , b) Pt ₅₀ Co ₅₀ , c) Pt ₂₅ Co ₇₅ . Ve výřezech jsou zvětšeny části spekter obsahující spektrální čáry Co K α ₁ (6,930 keV), Co K β ₁ (7,649 keV), Pt L α ₁ (9,442 keV) a Pt L β ₁ (11,071 keV).....	26
Obrázek 18: Spektra XPS katalyzátorů Pt–Co: a) Pt 4f, b) Co 2p, c) O 1s.	27
Obrázek 19: nGDL s naprášeným katalyzátorem Pt–Cu v různých atomárních koncentracích: a) Pt ₇₅ Cu ₂₅ , b) Pt ₅₀ Cu ₅₀ , c) Pt ₂₅ Cu ₇₅	28
Obrázek 20: Spektra EDX katalyzátorů Pt–Cu naprášených na nGDL v různých atomárních koncentracích: a) Pt ₇₅ Cu ₂₅ , b) Pt ₅₀ Cu ₅₀ , c) Pt ₂₅ Cu ₇₅ . Ve výřezech jsou zvětšeny části spekter obsahující spektrální čáry Cu K α ₁ (8,048 keV), Cu K β ₁ (8,905keV), Pt L α ₁ (9,442 keV) a Pt L β ₁ (11,071 keV).....	28
Obrázek 21: Spektra XPS katalyzátorů Pt–Cu naprášených na nGDL: a) Pt 4f, b) Cu 2p, c) O 1s.	29
Obrázek 22: nGDL s naprášeným katalyzátorem Pt–Y v různých atomárních koncentracích: a) Pt ₇₅ Y ₂₅ , b) Pt ₅₀ Y ₅₀ , c) Pt ₂₅ Y ₇₅	30
Obrázek 23: Spektra EDX katalyzátorů Pt–Y naprášených na nGDL v různých atomárních koncentracích: a) Pt ₇₅ Y ₂₅ , b) Pt ₅₀ Y ₅₀ , c) Pt ₂₅ Y ₇₅ . Jsou vyznačeny spektrální čáry Y L α ₁ (1,923 keV) a Pt M α ₁ (2,051 keV).....	30
Obrázek 24: Spektra XPS katalyzátorů Pt–Y: a) Pt 4f, b) Y 3d, c) O 1s.....	31
Obrázek 25: Mediánové výkonové charakteristiky palivových článků s katalyzátory a) Pt–Co, b) Pt–Cu, c) Pt–Y na katodě. Jako anoda byla použita komerční elektroda 0,3 mg.cm ⁻² 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode.	32
Obrázek 26: Specifická výkonová aktivita různých bimetalických katalyzátorů v závislosti na atomární koncentraci neplatinového kovu ve slitině.....	35
Obrázek 27: Snímky nGDL s naprášenými 50nm vrstvami katalyzátoru Pt–Co získané pomocí SEM: a) Pt ₇₅ Co ₂₅ , b) Pt ₅₀ Co ₅₀ , c) Pt ₂₅ Co ₇₅ před potenciálovým cyklováním; d) Pt ₇₅ Co ₂₅ , e) Pt ₅₀ Co ₅₀ , f) Pt ₂₅ Co ₇₅ po potenciálovém cyklování. Měřítka je na všech snímcích stejné.	36
Obrázek 28: Snímky nGDL s naprášenými 50nm vrstvami katalyzátoru Pt–Cu pořízené pomocí SEM: a) Pt ₇₅ Cu ₂₅ , b) Pt ₅₀ Cu ₅₀ , c) Pt ₂₅ Cu ₇₅ před potenciálovým cyklováním; d) Pt ₇₅ Cu ₂₅ , e) Pt ₅₀ Cu ₅₀ , f) Pt ₂₅ Cu ₇₅ po potenciálovém cyklování. Měřítka je na všech snímcích stejné.	37

Obrázek 29: Snímky nGDL s naprášenými 50nm vrstvami katalyzátoru Pt–Y pořízené prostřednictvím SEM: a) Pt₇₅Y₂₅, b) Pt₅₀Y₅₀, c) Pt₂₅Y₇₅ před potenciálovým cyklováním; d) Pt₇₅Y₂₅, e) Pt₅₀Y₅₀, f) Pt₂₅Y₇₅ po potenciálovém cyklování. Měřítka je na všech snímcích stejná. 37

Obrázek 30: Koncentrace kobaltu, mědi a yttria v bimetalických katalyzátorech před cyklováním v elektrochemické cele a po něm. 38

Seznam použitých zkratk

BSE – zpětně rozptýlené elektrony (*backscattered electrons*)

EDX – energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*)

GDL – plynově difuzní vrstva (*gas diffusion layer*)

HOR – reakce oxidace vodíku (*hydrogen oxidation reaction*)

nGDL – nanostrukturovaná plynově difuzní vrstva

ORR – reakce redukce kyslíku (*oxygen reduction reaction*)

PEMFC – palivový článek s polymerní membránou (*proton exchange membrane fuel cell*)

SE – sekundární elektrony (*secondary electrons*)

SEM – řádkovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscopy*)

XPS – fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

UHV – ultravysoké vakuum (*ultra-high vacuum*)

WD – pracovní vzdálenost (*working distance*)