



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Matěj Svidenský

**Vliv depozičního výkonu při magnetronovém  
naprašování katalyzátorů na jejich aktivitu pro reakci  
vzniku kyslíku**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Peter Kúš, Ph.D.

Studijní program: Fyzika (B0533A110001)

Studijní obor: Fyzika

Praha, 2024

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

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

V ..... dne .....

.....

Podpis autora

Rád bych poděkoval svému vedoucímu RNDr. Peteru Kúšovi, Ph.D. za veškerý čas a energii, které mi věnoval, a za skvělé a inspirativní vedení během celé práce. Dále chci poděkovat svým konzultantům RNDr. Tomáši Hrbkovi a Bc. Jaroslavu Hermanovi za pomoc při interpretaci výsledků, trpělivost při vysvětlování používaných metod a za vřelé přijetí do kolektivu. V neposlední řadě děkuji své rodině a blízkým za vytrvalou podporu po celou dobu studia.

Název práce: Vliv depozičního výkonu při magnetronovém naprašování katalyzátorů na jejich aktivitu pro reakci vzniku kyslíku

Autor: Matěj Svidenský

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Peter Kúš, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: V oblasti přípravy katalytických vrstev pro elektrolyzéry vody s protonově vodivou membránou (PEMWE) je magnetronové naprašování perspektivní a dosud nepříliš rozšířenou metodou. Vzhledem k vysoké ceně materiálů v katalyzátorech využívaných je zájem na snižování množství materiálu v katalytických vrstvách při zachování jejich účinnosti; magnetronové naprašování katalyzátorů se v tomto ohledu jeví jako velmi slibná metoda. Naším úkolem v této bakalářské práci bylo připravit vzorky a prozkoumat vlastnosti magnetronově naprašovaných vrstev ušlechtilých kovů v závislosti na depozičním výkonu, pod nímž byla vrstva připravena. Studium vrstvy v našem případě obnášelo zjišťování její hustoty, morfologie a prvkového složení a proměření jejich katalytických vlastností metodou rotační diskové elektrody (RDE).

Klíčová slova: magnetronové naprašování, rotační disková elektroda (RDE), reakce vzniku kyslíku (OER), iridiový katalyzátor

Title: The influence of deposition power during magnetron sputtering of catalysts on their activity towards oxygen evolution reaction

Author: Matěj Svidenský

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Peter Kúš, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: In the field of preparation of catalytic layers for proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWE), the magnetron sputtering seems to be an auspicious new method not yet broadly used. Because of the high cost of materials used as catalysts there is a demand to prepare the catalytic layers using less material while maintaining the efficiency of the layer at the same time; here the magnetron sputtering of catalysts seems to be a promising method. In this bachelor thesis, our task was to prepare samples and examine characteristics of magnetron-sputtered layers of noble metals in dependence on the sputtering power under which the layer had been prepared. We examined the layers in terms of their density, morphology and elemental composition and by measuring their catalytic performance via the rotating disc electrode (RDE) method.

Keywords: magnetron sputtering, rotating disk electrode (RDE), oxygen evolution reaction (OER), iridium catalyst

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce .....	4
3	Použité fyzikální metody.....	5
3.1	Magnetronové naprašování .....	5
3.2	Rotační disková elektroda .....	7
3.3	Mikroskop atomárních sil .....	9
3.4	Skenovací elektronová mikroskopie .....	10
3.5	Gravimetrické měření.....	11
4	Výsledky měření .....	12
4.1	Výsledky gravimetrických měření .....	14
4.2	Příprava vzorků pro RDE.....	18
4.3	Měření katalytických vlastností vrstev na RDE.....	19
4.4	Porovnání morfologie vzorků pomocí SEM .....	32
4.5	Určení prvkového složení vrstev skrz EDX.....	33
5	Diskuse výsledků .....	35
6	Závěr .....	36
7	Seznam použité literatury.....	37
8	Seznam obrázků .....	40
9	Seznam použitých zkratk.....	41

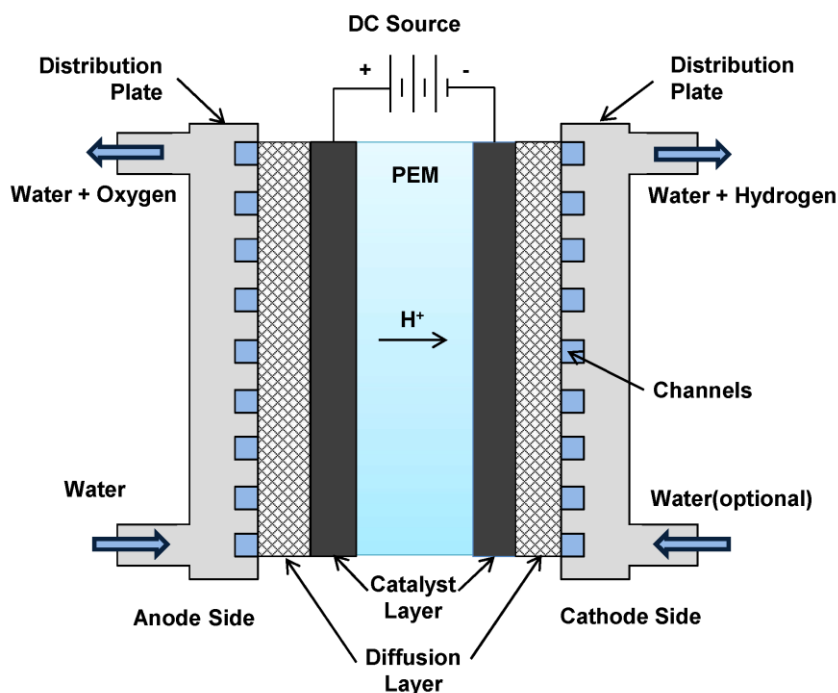
# 1 Úvod

V posledních letech se stále častěji a s větším důrazem skloňuje téma klimatické změny a jejího hlavního jevu, globálního oteplování. Největší podíl na světové produkci člověkem generovaných skleníkových plynů mají na svědomí výroba elektrické energie a doprava [1]. Během výroby energie z obnovitelných zdrojů (např. Slunce, vítr) se sice žádné skleníkové plyny neprodukuje, s ohledem na potřeby energetické sítě však nejsou ideálními zdroji vzhledem ke své závislosti na vhodných momentálních klimatických podmínkách a špatné regulovatelnosti [2]. Tento problém by však mohly pomoci vyřešit vyrovnávací stanice přijímající elektřinu z takovýchto zdrojů. Příkladem takových stanic mohou být kromě třeba bateriových úložišť i elektrolyzéry vody. V čase vysokého momentálního výkonu elektrárny a nízkého odběru v síti je elektřina elektrolyzérem využita na elektrolytickou výrobu vodíku z vody, v čase vysoké spotřeby v síti a nízkého výkonu elektrárny tento vodík stanice přeměňuje zpět na elektřinu skrz vodíkové palivové články [3]; případně je možné takto vyrobený vodík distribuovat dále jako „zelené“ palivo.

Vidíme tedy, že na výrobu takovéto energie není do atmosféry vypuštěn ani gram skleníkových plynů a při spalování vodíku coby paliva je jedním odpadním produktem vodní pára vzniklá slučováním molekulárního vodíku s kyslíkem.

Tento princip zní velmi lákavě, kámen úrazu však tkví v jeho ekonomičnosti [4]; ta je úzce spjata s účinností, s kterou jsme schopni převést vyrobenou elektrickou energii do vodíku a z něj ji dostat zase zpět.

Elektrolyzérů vody existuje vícero typů, mezi nimi například alkalické elektrolyzéry (AWE – *Alkaline Water Electrolyser*), elektrolyzéry s pevným oxidem (SOE – *Solid-state Oxide Electrolyser*) či elektrolyzéry s protonově vodivou membránou (PEMWE – *Proton Exchange Membrane Water Electrolyser*) využívající za elektrolyt membránu, která je schopna propustit vodíkové ionty, ale celé molekuly vody zadrží. Elektrolyzéry typu PEMWE, jež jsou v současnosti považovány za nejperspektivnější, se zabývá i Skupina nanomateriálů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy. Jeho schéma je na Obrázek 1.



Obrázek 1: Schéma PEMWE elektrolyzéro [5]

PEMWE využívají pro katalýzu elektrochemického rozkladu vody drahé kovy – především iridium a platinu, které kromě uspokojivé efektivity navíc při používání tolik nedegradují jako jiné materiály [6]. Problémem je, že se nacházejí v zemské kůře jen ve velmi omezené míře: od toho se odvíjí i jejich vysoká pořizovací cena<sup>1</sup>, což jejich široké nasazení v průmyslu brzdí [7]. V současnosti tak probíhá hledání katalyzátoru, který by měl přijatelnou pořizovací cenu a současně dostatečnou účinnost pro využití v energetickém průmyslu.

Volba katalyzátoru a jeho umístění v rámci membránově-elektrodového uspořádání ovlivňuje výslednou rychlost a účinnost reakce. Katalyzátor se nejčastěji nanáší přímo na membránu ve formě různě tlusté vrstvy. To je možno provést různými způsoby – my volíme metodu v oboru poměrně neobvyklou, a to magnetronové naprašování (více o této metodě v kapitole „Použité fyzikální metody“). Naprašované tenkovrstvé katalyzátory se mohou lišit jak chemickým složením, tak například strukturou, hustotou či tloušťkou; výhodou magnetronového naprašování je snadná úprava těchto vlastností změnou depozičních parametrů.

---

<sup>1</sup> Ke dni 16. července 2024 byly ceny kovů za kilogram podle [20] následující:  
\$151 912.28 (Ir) ; \$31 572.03 (Pt) ; \$78 426.92 (Au) ; \$9.80 (Cu)

Určitou katalytickou vrstvu lze připravit při různých výkonech v průběhu různě dlouhé doby depozice. Ve Skupině nanomateriálu vyvstala otázka, zdali úměrná variace těchto dvou parametrů (např. depozice při desetinásobném výkonu za desetinu času) vede ke stejným katalytickým vlastnostem deponovaných vrstev v porovnání s vrstvou připravenou při standardních podmínkách. V této práci se pokusíme otázku zodpovědět.

V hlavní části našeho experimentu jsme zkoumali katalytické vrstvy z čistého iridia, v nichž jsme modulací depozičních parametrů v magnetronu měnili jejich strukturu. Proměřili jsme účinnost katalytické vrstvy, její hustotu, morfologii a prvkové složení. Provedená měření poskytují další informace k vývoji katalyzátorů do reakce vzniku kyslíku připravovaných metodou magnetronového naprašování.



## 2 Cíle práce

Cílem naší práce bylo zjistit, jak závisí fyzikální a elektrochemické vlastnosti magnetronově naprášených katalytických vrstev na depozičním výkonu a v průběhu měření se seznámit s používanými experimentálními metodami.

Stěžejní body práce byly následující:

- Připravit vzorky tenkovrstvých katalyzátorů naprášenými pod různými depozičními výkony, gravimetricky zjistit jejich hustoty a porovnat je
- Připravit vzorky s vrstvami iridia pro použití v rotační diskové elektrodě (RDE) a pomocí této metody otestovat jejich katalytické vlastnosti
- Porovnat tloušťku a morfologii naprášených vrstev v závislosti na použitém depozičním výkonu za využití mikroskopu atomárních sil (AFM) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM)

### 3 Použité fyzikální metody

V této kapitole stručně představíme použité experimentální metody. Rozsah popisu dané metody odpovídá přibližně její důležitosti pro naše měření. Kromě níže popsaných metod jsme ještě u každého vzorku používali metodu rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) pro ověření, že během přípravy vzorků nedošlo ke kontaminaci nežádoucími prvky. Tato měření prováděla RNDr. Kateřina Veltruská, CSc., jíž děkujeme za její čas věnovaný našemu experimentu.

#### 3.1 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování (*magnetron sputtering*) je metoda přípravy tenkých vrstev využívající elektrického výboje mezi katodou (kruhový<sup>2</sup> terč z materiálu, který chceme deponovat na náš vzorek) a anodou (kruhová objímka terče, vzdálená od něj nižší jednotky milimetrů) v prostředí tvořeném pracovním plynem<sup>3</sup> o tlaku v řádu desetin až jednotek Pa [8].

Její princip spočívá v tom, že na elektrody přivedeme napětí v řádu stovek voltů, v důsledku čehož se v plynu přirozeně se vyskytující volné elektrony urychlí, a mohou tak ionizovat další atomy plynu. Pro zvýšení pravděpodobnosti ionizace dalších atomů plynu srážkami chceme maximalizovat dráhu letu elektronů. K tomu slouží magnety umístěné pod katodou – jsou zdrojem magnetického pole, které silově působí na letící nabitě částice a vhodně tak modifikují jejich dráhu. Ionty jsou pak urychlovány směrem ke katodě, a mají-li dostatečnou energii, mohou vyrazit atomy a shluky materiálu, z nějž je terč vyroben. Materiál je tak rozptylován do prostoru před terčem, kamž umístíme substrát, na nějž chceme materiál naprašovat. Schéma je na Obrázek 2.

Je-li katodový terč z vodivého materiálu, používáme pro depozici stejnosměrný proud. To však není možné, když terč dostatečně vodivý není; v takovém případě užíváme proudu střídavého: většinu času teče proud stejným směrem, jako bylo popsáno výše. Při tom se však nevodivý terč nabíjí, což by mohlo negativně ovlivňovat

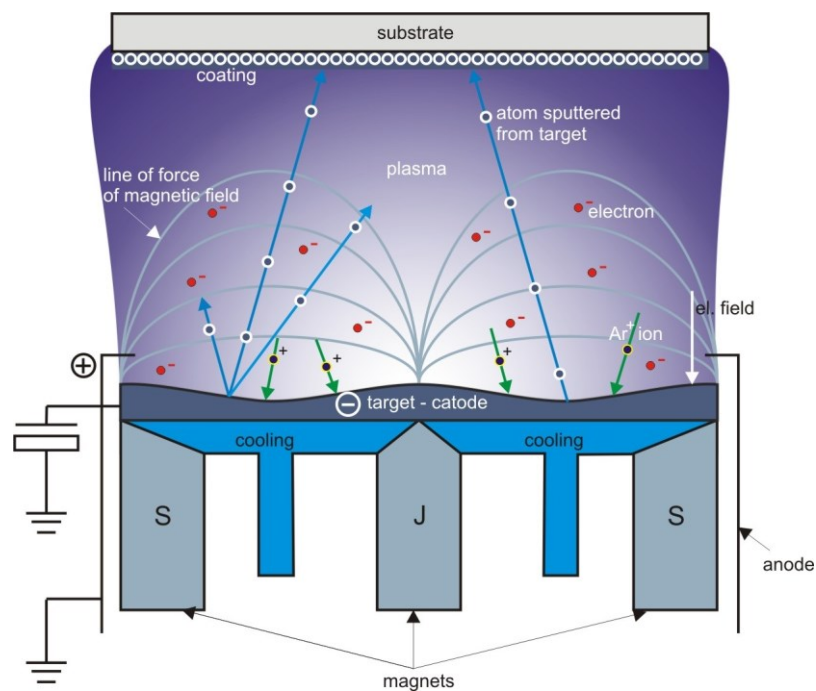
---

<sup>2</sup> V našem případě. Používají se však i například čtvercové [9]

<sup>3</sup> Ve většině případů, včetně toho našeho, jde o argon, jelikož se jedná o poměrně levný inertní plyn [8].

dráhy nabitých částic. Proto proud pod vhodnou frekvencí<sup>4</sup> střídáme s kratšími pulzy opačného směru, čímž terč pravidelně vybíjíme. [9]

Výhodou přípravy katalytických vrstev pomocí magnetronového naprašování je uniformní vrstva deponovaného materiálu a snadná regulace depozičních parametrů vedoucí ke změně vlastností naprášené vrstvy s možností reprodukce stejné vrstvy s velkou přesností.



Obrázek 2: Schéma průřezu hlavy magnetronu s naznačenými směry toku nabitých částic [10]

<sup>4</sup> Typicky ~13,56 MHz [9]

### 3.2 Rotační disková elektroda

Hlavním cílem naší práce bylo porovnat aktivitu různých katalytických vrstev. Katalyzátory jsou látky urychlující chemické reakce. V našem případě zkoumáme katalytické vlastnosti iridia coby katalyzátoru v reakci vzniku kyslíku (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) v elektrolyzáru vody. Skupina nanomateriálů se zabývá především elektrolyzéry vody typu PEMWE.

Princip elektrolyzáru vody spočívá v tom, že do něj dodáváme vodu a díky přivedenému napětí na elektrody elektrolyzáru vodu rozkládá na kyslík a vodík. V PEMWE slouží za elektrolyt tzv. protonově vodivá membrána, která propouští pouze vodíkové ionty  $H^+$ , celé molekuly vody jí neprojdou. Na anodě, kde dochází ke kontaktu s přiváděnou demineralizovanou vodou, díky přivedenému napětí proběhne oxidace<sup>5</sup> a molekuly vody se tak rozštěpí na molekulární kyslík, vodíkové ionty a elektrony. Tato půlreakce je nazývána „reakce vzniku kyslíku“. Kyslík je odváděn z elektrolyzáru pryč, elektrony odtečou skrz anodu díky elektrickému potenciálu a vodíkové ionty projdou membránou směrem ke katodě. Tam se vodíkové ionty zredukují elektrony z katody a sloučí se na molekulární vodík, který následně zachycujeme. Této půlreakci říkáme „reakce vzniku vodíku“.

Testování vlastností katalyzátoru přímo na PEMWE však není ideální, jelikož vlastnosti katalyzátoru v nich závisí na mnoha různých, často obtížně kontrolovatelných faktorech. Z tohoto důvodu se používá rotační disková elektroda (RDE), která je v principu jednodušší než PEMWE, a kde se dají dobře kontrolovat parametry reakce. Její funkci nyní stručně popíšeme.

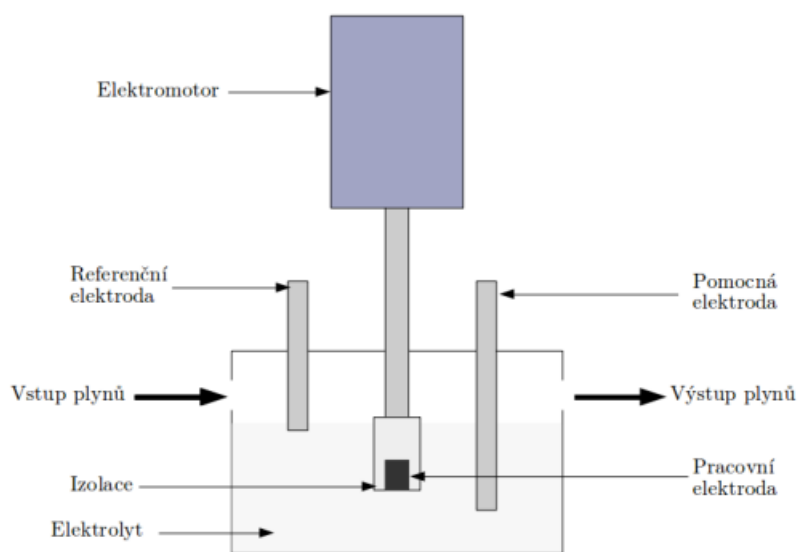
Základními stavebními kameny jsou elektrolyt a elektrody. V RDE pracujeme se třemi elektrodami: pracovní (WE – *Working Electrode*), pomocnou (CE – *Counter Electrode*) a referentní (RE – *Reference Electrode*).

Proud měříme mezi vzorkem, který slouží coby pracovní elektroda, a pomocnou elektrodou tvořenou stočeným platinovým drátem uzavřeným ve skleněné trubičce oddělené od zbytku elektrolytu fritou. Referentní elektroda se používá proto, aby byl potenciál dobře definovaný.

---

<sup>5</sup> Urychlená přítomností katalyzátoru

Pracovní elektroda je umístěná uprostřed aparatury a je připevněná k elektromotoru, který jí může otáčet. Její otáčení je důležité z toho důvodu, že na ní probíhá chemická reakce, a zvýšená přítomnost produktů reakce v okolí elektrody oproti zbytku elektrolytu tuto reakci zpomaluje. Spuštěním rotace vznikne v okolí elektrody konvekční proudění, na jehož rychlosti závisí mocnost vrstvy, kde se produkty reakce vyskytují ve zvýšené koncentraci [11]. Schéma měřící stanice RDE je na Obrázek 3.



Obrázek 3: Schéma rotační diskové elektrody [12]

V našem případě jsme coby elektrolyt použili kyselinu chloristou v koncentraci  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ . Jelikož na elektrodách bude během reakce vznikat kyslík a vodík, nechceme, aby se tyto plyny vyskytovaly v elektrolytu rozpuštěné [13]. Proto je nutné elektrolyt od nich vyčistit: v našem případě jsme před každým měřením půl hodiny pouštěli do elektrolytu dusík, a pokračovali v tom během celé měřicí procedury.

### 3.3 Mikroskop atomárních sil

Mikroskop atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscope*) využíváme ke zjištění topografie povrchů. Jeho princip spočívá v tom, že mikroskopickým hrotem přejíždíme v blízkosti zkoumaného povrchu. Vlivem sil mezi atomy povrchu a hrotu dochází k ohýbání nosníku hrotu, na nějž svítí laser. Světlo se od nosníku odráží na detektor, který je tak schopen určit změnu polohy nosníku, potažmo hrotu [14], a data pak posílá do počítače, který je softwarově vykresluje.

V našem měření využíváme AFM ke zjištění tloušťky naprášené vrstvy. Spolu se vzorky jsme vkládali pod magnetron navíc malou křemíkovou destičku, na jejíž část jsme byli nanесли vrstvu laku. Po skončení prášení jsme vrstvu laku z křemíkové destičky sejmuli, čímž vznikl dobře definovaný předěl mezi částí s deponovaným kovem a částí s původním povrchem. Na tomto rozhraní jsme měřili tloušťku vrstvy, vždy na více bodech pro lepší statistiku. Výsledné obrázky z mikroskopu jsme následně zanalyzovali v programu Gwyddion<sup>6</sup>.

---

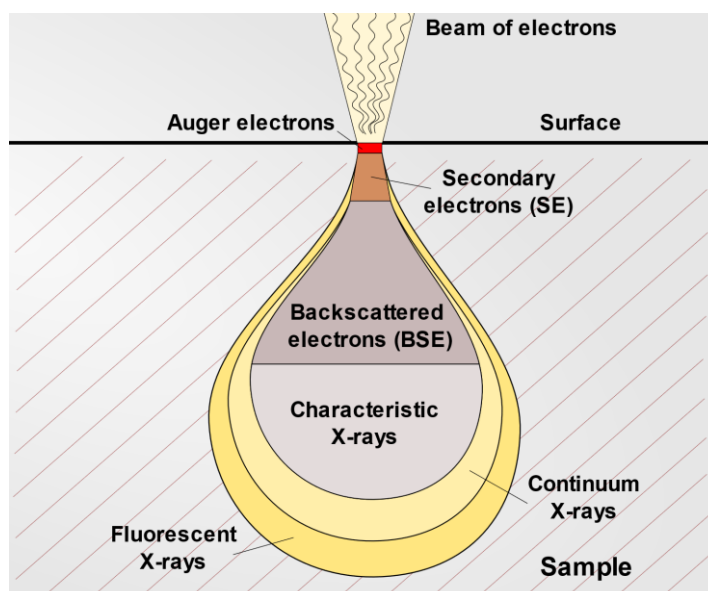
<sup>6</sup> Analogický postup se ve Skupině nanomateriálů používá běžně, využit byl například také v práci [21].

### 3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) pracuje na principu detekce elektronů vylétávajících ze vzorku v důsledku interakce se svazkem urychlených elektronů. Z elektronového děla skrz fokusovací aperturu mikroskopu pálí na zkoumaný vzorek svazek elektronů, které se následně odrážejí od povrchu vzorku. Elektrony a fotony, můžeme zkoumat v různých režimech: pro elektrony je to například režim sekundárních elektronů (SE – *Secondary Electrons*) či režim zpětně odražených elektronů (BSE – *Back Scattered Electrons*), fotony pak můžeme detekovat charakteristická rentgenová záření (EDX – *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*). Více o jednotlivých režimech lze najít například v [15].

Jednotlivé produkty interakcí elektronového svazku s povrchem vzorku detekujeme z různých oblastí (vizte

Obrázek 4), poskytují tedy informace o různých hloubkách povrchu vzorku. V našem případě jsme používali spektra SE pro vytvoření snímků morfologie povrchu, jež je pro tyto snímky nejvhodnější, jelikož detekované elektrony pocházejí pouze z oblasti těsně pod povrchem<sup>7</sup>, a EDX pro ověření, zda během prášení nedošlo ke kontaminaci vzorku nežádoucími prvky.



Obrázek 4: Oblasti vzniku detekovaných částic [16]

<sup>7</sup> Z hloubky ~ 5-50 nm [15]

### 3.5 Gravimetrické měření

Gravimetrickou metodu jsme používali k určení hustoty naprášené vrstvy. Tato metoda spočívá v tom, že na destičku o známé hmotnosti naprášíme vrstvu, jejíž hustotu chceme změřit. Je-li vrstva uniformní a známe-li její výšku, můžeme po zvážení celého vzorku s naprášenou vrstvou určit její hustotu  $\rho$  vzorcem

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{S \cdot d}$$

kde  $m$  je hmotnost vrstvy,  $V$  její objem,  $d$  její tloušťka a  $S$  plocha destičky, na niž vrstvu nanášíme.

Hmotnost jsme určovali na laboratorních vahách, rozměry destičky posuvným měřidlem a tloušťku naprášené vrstvy pomocí mikroskopu atomárních sil, jímž jsme proměřovali vzorek křemíku s nanesenou kapkou laku naprášený zároveň s destičkou.



## 4 Výsledky měření

Měření všemi metodami probíhala paralelně, což bylo dáno jednak momentální dostupností měřících přístrojů, jednak pro průběžné získávání výsledků, aby se daly provést případné nutné korekce, kdyby se zdálo, že někde činíme systematické chyby. V této kapitole již uvádíme výsledky z každé metody zvlášť.

Jak již bylo zmíněno, vlastnosti katalytických vrstev se mění s depozičními podmínkami během jejich přípravy; dosavadní experimenty prováděné ve Skupině nanomateriálů naznačovaly, že účinnost vrstvy v reakci vzniku kyslíku se mění i pokud držíme konstantní součin depozičního výkonu a času depoziční<sup>8</sup>. Nám bylo tento efekt blíže prozkoumat, porovnat účinnost vrstev v závislosti na depozičním výkonu, změřit jejich tloušťku a odhadnout jejich hustotu.

Jakožto deponovaný katalyzátor jsme využívali iridium<sup>9</sup>. U každé depoziční jsme k vzorkům přidávali také křemíkový wafer s nanosenou kapkou laku, z něhož jsme následně určovali tloušťku naprášené vrstvy. Každému prášení bylo pro lepší statistiku vystaveno vždy více disků. Vzorky s vrstvou kovu jsme pak proměřovali v měřicí stanici RDE, z níž jsme obdrželi údaje o jejich katalytických vlastnostech během reakce vzniku kyslíku.

Pro měření závislosti hustoty vrstvy a množství naprášeného materiálu na depozičním výkonu jsme byli nuceni přejít od iridia k platině. Důvodem bylo, že magnetron, z něž jsme naprašovali iridium, nemá pro toto měření ideální geometrii: substrát není kolmo na magnetron<sup>10</sup>. Skupina nanomateriálů disponuje ještě jedním magnetronem s vhodnějším uspořádáním, ten však používá větší terče a takový terč z iridia nebyl k dispozici. Bylo však možno využít terč platinový, a jelikož platina je prvek iridiu pro naše potřeby nejpodobnější<sup>11</sup>, zvolili jsme tuto variantu.

Po naprášení vrstvy při daných depozičních podmínkách jsme určili z AFM její tloušťku a na laboratorních mikrováhách zjistili rozdíl hmotnosti substrátu (duralové destičky 10×10 cm<sup>2</sup>) bez naprášené vrstvy a s ní. Spolu se známými rozměry destičky

---

<sup>8</sup> To jest, účinnost katalytické vrstvy se zdá být různá, připravíme-li ji při 30 W za 35 minut či při 300 W za 3.5 minuty.

<sup>9</sup> V návaznosti na předešlá měření ve Skupině nanomateriálů

<sup>10</sup> Naprášená vrstva by tak nebyla rovnoměrná: blíže k magnetronu by její tloušťka narůstala.

<sup>11</sup> Je sousedním prvkem v periodické tabulce s velmi podobnou elektronickou strukturou a hustotou

tak jsme schopni dopočítat, kolik materiálu se při daném prášení na substrát přeneslo. Tato informace je důležitá, neboť deponované materiály bývají drahé. Pokud by se tedy ukázalo, že při vysokém depozičním výkonu se za úměrně nižší dobu přeneslo méně materiálu při zachování účinnosti vrstvy coby katalyzátoru, byla by to velmi cenná informace z hlediska potenciální velkovýroby katalytických vrstev tímto způsobem.

V následující kapitole jsou jednotlivá měření blíže popsána; jsou uvedeny detaily konkrétních měření a zpracování naměřených dat spolu s jejich interpretací.

## 4.1 Výsledky gravimetrických měření

V

Tabulka 1 jsou výsledky gravimetrických měření, která jsme prováděli na duralové destičce o ploše  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  s dírkou na šroubek uprostřed ní. Na hlavu tohoto šroubku jsme přilepili kruhovou podložku o průměru 1 cm s na ní nalepenou destičkou z křemíkového waferu s kapkou laku, z nějž jsme posléze určovali tloušťku naprášené vrstvy pomocí AFM.

Toto uspořádání jsme zvolili proto, abychom maximalizovali povrch, na nějž jsme kov deponovali<sup>12</sup> a současně aby křemíkový wafer byl co nejbližší středu vzorku. Vyhnuli jsme se lepení waferu přímo na destičku, neboť oboustranná páska by po sobě mohla zanechávat zbytky, zkreslující odečet hmotnosti a manipulace se vzorkem vůbec by byla složitější a náchylnější na jeho znehodnocení. Takto jsme pouze vyšroubovali šroubek i s waferem a případné zbytky pásky neměly na měření vliv, neboť destičku jsme vážili bez něj. Deponovaným kovem byla platina; prášení probíhalo z terče o průměru 4 palce<sup>13</sup>.

Celý proces měření probíhal následovně: nejprve jsme vyčistili duralovou destičku ethanolem, nechali ji vyschnout a pak ji zvážili na laboratorních mikrováhách<sup>14</sup>. Poté jsme naprášili v magnetronu kýženou vrstvu platiny a pak celou desku opět zvážili. Rozdíl hodnot hmotnosti před a po depozici uvádíme v tabulce 1 ve sloupci „ $m$  (mg)“. Ze šroubku jsme pak sejmuli křemíkovou destičku s lakem, který jsme pinzetou odstranili a na rozhraní křemík-platina změřili výšku naprášené vrstvy. Tato je uvedena v tabulce ve sloupci „ $d$  (nm)“. Výsledná hustota  $\rho$  je v tabulce ve sloupci „ $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ )“. Oproti tabelované objemové hustotě platiny, která činí podle [17]  $\rho_{\text{bulk}} = 21\,450 \text{ kg m}^{-3}$ , je patrný pokles hustoty vrstvy se zvyšujícím se výkonem depozice.

---

<sup>12</sup> Na začátku totiž nebylo jasné, zda bude měření proveditelné – přesněji, zda rozdíl hmotnosti destičky  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  (což jsou maximální rozměry substrátu, který jsme schopni do komory k magnetronu dostat) před depozicí a po ní bude dostatečný, abychom jej byli schopni na laboratorních vahách zaznamenat.

<sup>13</sup> Palec = 1 inch = 2.54 cm

<sup>14</sup> Vážení jsme prováděli také ihned po vyčištění. Ukazovalo se však, že po jednom dni hmotnost vždy přibližně o miligram ještě klesla. Delší prodlevy mezi čištěním ethanolem a vážením již další změny v hmotnosti nepřinášely.

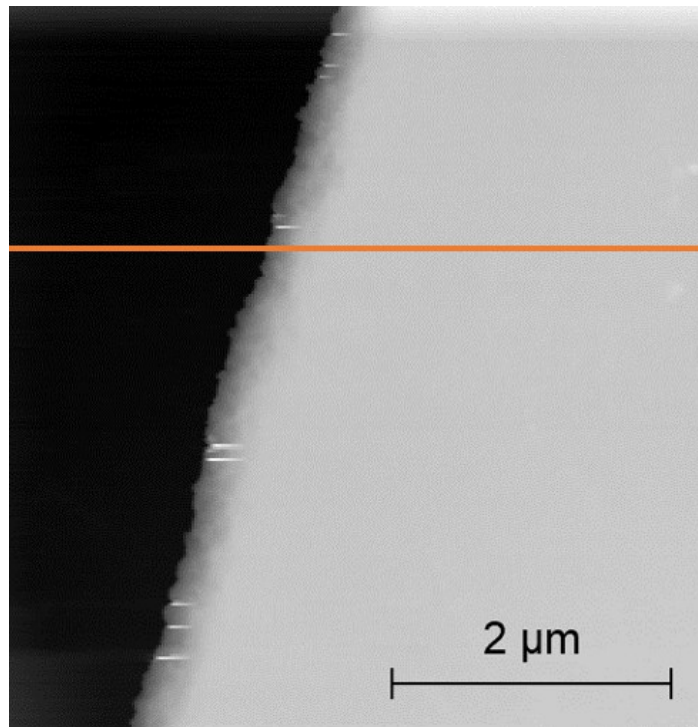
$P$ (W)	$t$ (s)	$m$ (mg)	$d$ (nm)	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	$\rho/\rho_{bulk}$ (%)
50	3120	41,6(5)	222-227	18 500	86,2 %
500	312	54,4(5)	311-316	17 300	80,7 %
1 000	78	25,1(5)	150-155	16 400	76,5 %

*Tabulka 1: Výsledky gravimetrických měření*

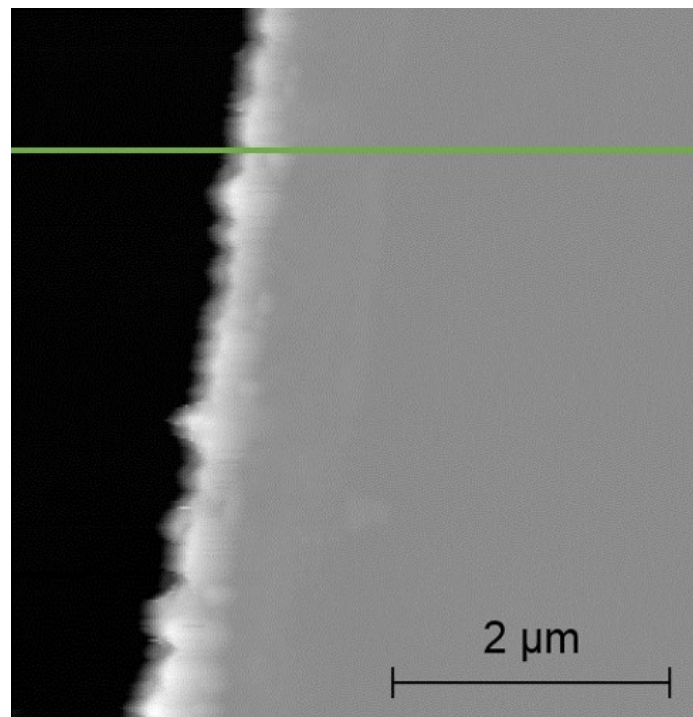
První prášení jsme prováděli při 50 W výkonu po dobu 52 minut, kteréžto parametry jsme zvolili na základě předešlých experimentů Skupiny nanomateriálů s depozicí platiny provedených na tomto magnetronu, kde se osvědčily. Další měření pak byla prováděna za dodržování konstantního poměru depozičního výkonu  $P$  a času depozice  $t$ , jmenovitě  $P = 500$  W,  $t = 312$  s;  $P = 1000$  W,  $t = 156$  s. Poslední depozici jsme provedli držíce výkon na předchozí hodnotě  $P = 1\ 000$  W, ale za polovičního času  $t = 78$  s.

Měření hustoty u vzorku  $P = 1000$  W,  $t = 156$  s bylo narušeno tím, že při odstraňování laku z křemíkového vzorku, na němž jsme měřili pomocí AFM tloušťku vrstvy, jsme narušili deponovanou vrstvu tak, že se vrstva naprášené platiny v okolí rozhraní wafer-platina zvlhla a nadzdvihla, což znemožnilo měření pomocí AFM. Naměřená tloušťka  $d$  tak neodpovídala skutečné tloušťce vrstvy, neboť v sobě pravděpodobně obsahovala i prázdný prostor, který se pod vrstvou vytvořil při strhávání laku. Proto výsledky měření z tohoto vzorku do této práce nezahrnujeme, neboť nemají vypovídající hodnotu. U následujícího měření na vzorku prášeném při polovičním čase se nám podařilo se podobné situace vyvarovat, a je opět patrné snížení hustoty  $\rho$ .

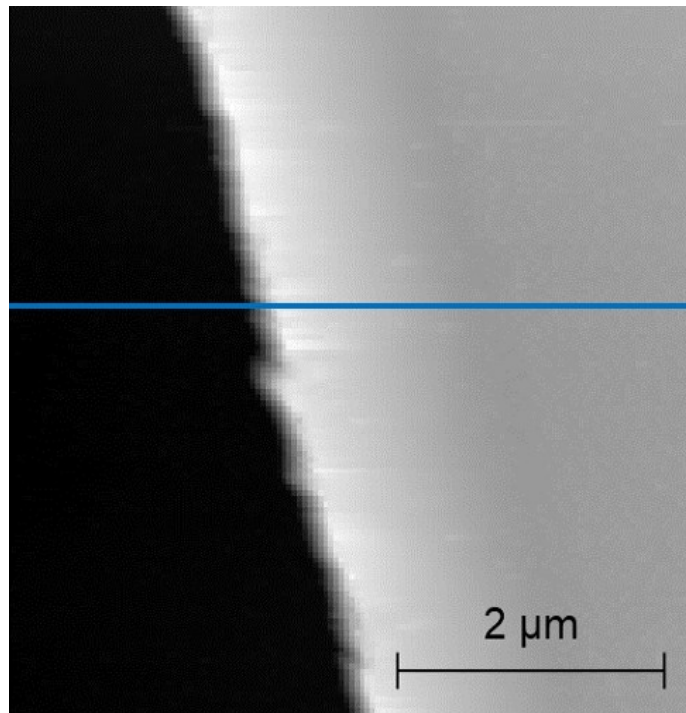
Na obrázcích 5 až 7 vidíme snímky z AFM: nalevo se nachází oblast křemíkového podkladu, napravo naprášená vrstva platiny. V grafu na obrázku 8 je pak porovnání změřených profilů těchto vrstev.



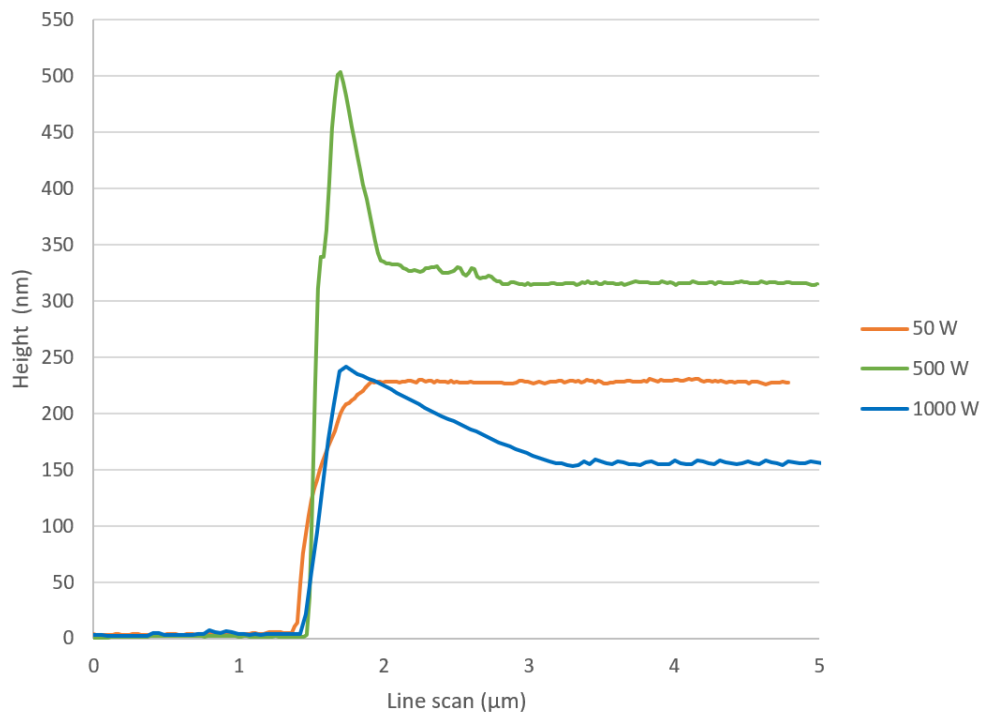
*Obrázek 5: AFM snímek ze vzorku Pt deponovaného při výkonu 50 W.  
Barevná čára představuje oblast měřeného výškového profilu*



*Obrázek 6: AFM snímek ze vzorku Pt deponovaného při výkonu 500 W.  
Barevná čára představuje oblast měřeného výškového profilu.*



Obrázek 7: AFM snímek ze vzorku Pt deponovaného při výkonu 1000 W. Barevná čára představuje oblast měřeného výškového profilu



Obrázek 8: Výškový profil vzorků z obrázků 5, 6, 7 s odpovídajícím barevným kódem. 1000 W vzorek byl deponován poloviční dobu než by odpovídalo stejnému poměru času a depozičního výkonu jako u zbylých dvou vzorků.

## 4.2 Příprava vzorků pro RDE

Velmi důležitou částí naší práce byla příprava vzorků, které jsme následně měli proměřovat metodou RDE. Na rozdíl od gravimetrických měření, kde jsme naprašovali platinu, jsme zde pro depozici použili iridium, neboť jeho katalytické vlastnosti jsme chtěli zkoumat především.

Vzorky jsme připravovali tak, že jsme do plastových kalíšků<sup>15</sup> umístili vyčištěné elektrody<sup>16</sup>, a takto jsme je přilepili oboustrannou páskou k podložce. Na tu jsme dále přidali ještě křemíkovou destičku s lakem pro měření tloušťky naprášené vrstvy a také uhlíkovou fólii, již jsme použili pro zjištění, zda se během prášení nedostaly do komory nežádoucí prvky, zejména kyslík<sup>17</sup>. Takto připravené vzorky jsme vložili do komory pod magnetron, a po vyčerpání do hodnoty dostatečného mezního vakua (pod  $9 \cdot 10^{-4}$  Pa) a následném vytvoření vhodné atmosféry (0.5 Pa čistého Ar) spustili proceduru depozice.

Dobu prášení a depoziční výkon jsme upravovali v konstantním poměru; výchozím bodem pro nás byly podmínky již dříve vyzkoušené v naší Skupině nanomateriálů: depoziční výkon  $P = 30$  W po dobu  $t = 2100$  s, tedy 35 minut. Za tuto dobu se v našem magnetronu měla naprášit vrstva o tloušťce přibližně  $d \approx 50$  nm. Parametry jsme následně modulovali tak, že jsme tento výkon násobili faktory 10, 15, 20, a stejným faktorem jsme dělili depoziční čas<sup>18</sup>. Celkové množství energie přiváděné do magnetronu tak zůstávalo konstantní, v přepočtu 17.5 Wh.

---

<sup>15</sup> Do kalíšků jsme disky umisťovali z toho důvodu, aby se kov deponoval pouze na vrchní podstavu disku a nikoli na jeho plášť.

<sup>16</sup> Zlaté válečky o průměru podstavky 5 mm a výšce 4 mm. Konkrétně disky společnosti Pine Research, číslo dílu AFED050P040AU

<sup>17</sup> Absence kyslíku nás zajímala především, neboť IrO<sub>2</sub> se také používá jako katalyzátor; má ovšem jiné katalytické vlastnosti [22].

<sup>18</sup> Takto se dostáváme například k depozičním parametrům  $P = 300$  W,  $t = 210$  s.

### 4.3 Měření katalytických vlastností vrstev na RDE

Nejdůležitější měření probíhalo na měřicí stanici RDE. Naše měřicí procedura vychází z článku [13], jen na rozdíl od jeho autorů nepoužíváme kyselinu sírovou, nýbrž kyselinu chloristou a koncentraci kyseliny jsme zvedli z  $0.05 \text{ mol l}^{-1}$  na  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ . Pro sběr dat používáme analogickou proceduru jako ve zmíněném článku, pro potřeby našeho měření ji upravil konzultant bakalářské práce RNDr. Tomáš Hrbek, jenž je také jedním ze spoluautorů citovaného článku. Proceduru si nyní popíšeme.

Měření na RDE<sup>19</sup> mělo následující fáze, jež v daném pořadí proběhly pro každý vzorek celkem pětkrát<sup>20</sup>:

1. PEIS (*Potential-Electrochemical Impedance Spectroscopy*) – Během tohoto kroku se měřil odpor systému, především elektrolytu. Přesněji, systém měřil reálnou a komplexní složku impedance. V místě, kde komplexní složka vysokofrekvenční impedance v Nyquistově zobrazení [18] byla nulová, jsme odečetli z dat odpor (tedy reálnou složku impedance) z průsečíku s reálnou osou.
2. CV (*Cyclic Voltammetry*) – Cyklická voltametrie slouží k charakterizaci chemických dějů na vzorku. Díky ní jsme schopni lépe charakterizovat jak reverzibilní tak ireverzibilní elektrochemické reakce odehrávající se na katalyzátoru. Napětí na elektrodách probíhalo mezi  $0.46 \text{ V}_{\text{RHE}}$  a  $1.46 \text{ V}_{\text{RHE}}$ .
3. LSV (*Linear Sweep Voltammetry*) – Pro nás stěžejní část procedury. Potenciostat mezi pracovní a referenční elektrodou generuje napětí od  $1.16 \text{ V}_{\text{RHE}}$  do  $1.66 \text{ V}_{\text{RHE}}$  a měří protékající proud mezi pracovní a pomocnou elektrodou.

Na základě této fáze budeme porovnávat efektivitu katalyzátoru – to jest, při jakém napětí začíná docházet k výrazné reakci vzniku kyslíku a jak rychle jeho produkce narůstá se změnou přiloženého napětí.

---

<sup>19</sup> Vychází z postupu měření v článku [13]. Dále ji pro potřeby našeho měření upravil a blíže specifikoval náš konzultant RNDr. Tomáš Hrbek.

<sup>20</sup> Napětí v našich datech byla vztahována vůči referenční elektrodě Hg/HgSO<sub>4</sub> saturované, kterou jsme v naší aparatuře používali. Pro správnou interpretaci dat však musely být získané hodnoty napětí přepočítány na napětí vůči reverzibilní vodíkové elektrodě (RHE – *Reversible Hydrogen Electrode*). Metoda přepočtu přesahuje rámec naší práce; více k ní lze nalézt například v knize [19]. Veškeré výsledky měření potenciálu jsou zde již vyčíslovány vůči RHE.



4. PEIS – Tatáž fáze jako fáze 1. Zařazena pro kontrolu stability impedance elektrolytu mezi jednotlivými fázemi.
5. MIR (*Manual iR compensation*) – V tomto kroku program nastavil korekci na odpor, který jsme do něj v průběhu předchozích procedur byli manuálně zadali odečteš jej z PEIS.
6. AST (*Accelerated Stress Test*) – Zrychlený zátěžový test; simuluje opotřebování katalyzátoru během doby jeho života [13]. Během této procedury střídáme na elektrodách potenciál 1.46 V<sub>RHE</sub> a 1.66 V<sub>RHE</sub> s periodou 6 s, 500x opakováno.

Po dokončení procedury jsme disk z aparatury vyjmuli, zbavili jej vši naprášené vrstvy, vyleštili a uschovali pro další depozici.

Jedním z původních záměrů také bylo porovnat, jak se bude chovat vrstva iridia naprášená na zlatých discích oproti stejné vrstvě naprášené na disky ze skelného uhlíku (GC – *Glassy Carbon*). Již během prvních měření se však ukázalo, že vrstvy iridia na GC elektrodách špatně drží a během procedury se odlupují. Data z těchto měření proto ani neuvádíme, neboť nemají vypovídající hodnotu.

Pro porovnání výsledků jsme využili Tafelovu směrnicí a výměnné proudové hustoty. Vezměme napětí v závislosti na logaritmu proudové hustoty, a v oblasti, kde je závislost přibližně lineární, ji proložme přímkou. Směrnice  $A$  této přímky spolu jejím s průsečíkem s osou  $Y$ , který zde označujeme jako  $B$ , pak ponese informaci o aktivitě a kinetice daného vzorku. [19]

Konkrétně, pro přepětí  $\eta$  (definováno pro OER jako rozdíl napětí a reverzibilního napětí při elektrolýze vody) platí vztah

$$\eta = A \log_{10} \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (1)$$

kde  $i$  je proudová hustota,  $i_0$  výměnná proudová hustota a  $A$  je tzv. Tafelova směrnice, jež odpovídá sklonu zmíněné přímky. Pro naše potřeby ještě upravíme rovnici do tvaru přímky, tedy

$$\eta = A \log_{10} i + B \quad (2)$$

kde pro člen  $B$  platí

$$B = -A \log_{10} i_0 \quad (3)$$

a odtud

$$i_0 = 10^{-B/A} \quad (4)$$

Nás budou zajímat koeficienty  $A$  a  $i_0$ .

Platí, že u směrnice  $A$  znamená nižší hodnota rychlejší kinetiku (sklon dané oblasti v původním grafu bude větší), naopak u  $i_0$  je vyšší hodnota lepší (větší rovnovážné proudy) [19].

Třetím ukazatelem účinnosti katalyzátoru je hodnota přepětí, již musí systém dosáhnout, aby mezi elektrodami protékala daná proudová hustota. V našem případě jsme zvolili hodnotu  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  a toto přepětí budeme značit  $\eta_{10}$ . Čím nižší bude  $\eta_{10}$ , tím lepší je daná vrstva katalyzátoru (reakce probíhá stejně rychle na menším potenciálu).

Výsledné hodnoty Tafelovy směrnice a výměnné proudové hustoty uvádíme v tabulce 2. Graf na Obrázek 18 zobrazuje, jak byla směrnice počítána<sup>21</sup>.

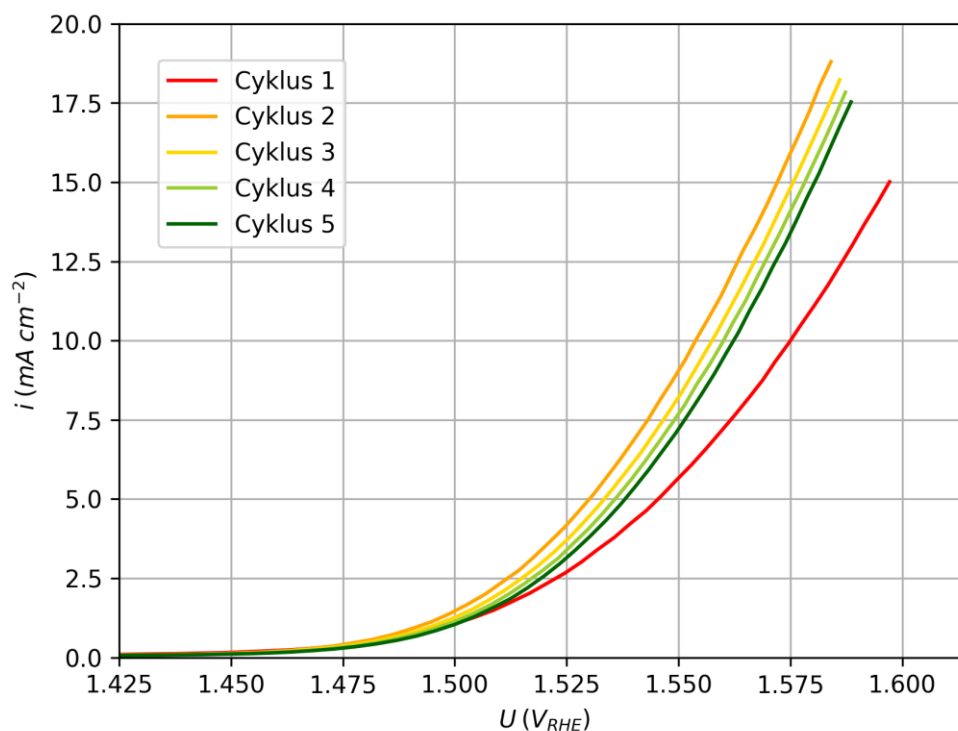
V začátcích našeho měření se stávalo, že program EC-Lab, jenž signál z aparatury v počítači převáděl na čitelná data, proceduru předčasně ukončil. Pokud do té chvíle naměřená data byla použitelná, zahrnuli jsme je také do porovnání s daty z procedur proběhlých v plném rozsahu (to je vidět například na grafu na Obrázek 10 u měření na vzorku 30 W – procedura tam samovolně skončila během druhého cyklu).

Jednotlivé cykly se vyznačovaly některými opakujícími se motivy. Obecně, fáze PEIS dávala pro všechny cykly přibližně stejné výsledky: elektrochemické vlastnosti elektrolytu se během procedury nijak signifikantně neměnily. Změna byla patrná především ve fázi LSV. Ve většině případů dával první cyklus LSV ze všech cyklů nejnižší proudy. Tento fakt si vysvětlujeme tím, že nejdříve musí dojít k aktivaci katalyzátoru: vyčištění od chemických nečistot na povrchu jejich rozpuštěním. K tomuto poslouží nejlépe fáze AST, která však v době měření prvního cyklu LSV ještě ani jednou neproběhla. Při druhém cyklu již vzorek fázi AST prošel a dává tak vyšší proudy. Typický průběh závislosti proudové hustoty na napětí jsme vynesli do grafu na Obrázek 9.

S postupem času pozorujeme pokles proudů naměřených při daném napětí. Možná vysvětlení jsou taková, že vrstva v poměrně agresivních podmínkách utvářených procedurou v čase degraduje, nebo že se v průběhu procedury bublinky vytvářeného plynu usazují na pracovní elektrodě a zmenšují tak její geometrický povrch.

---

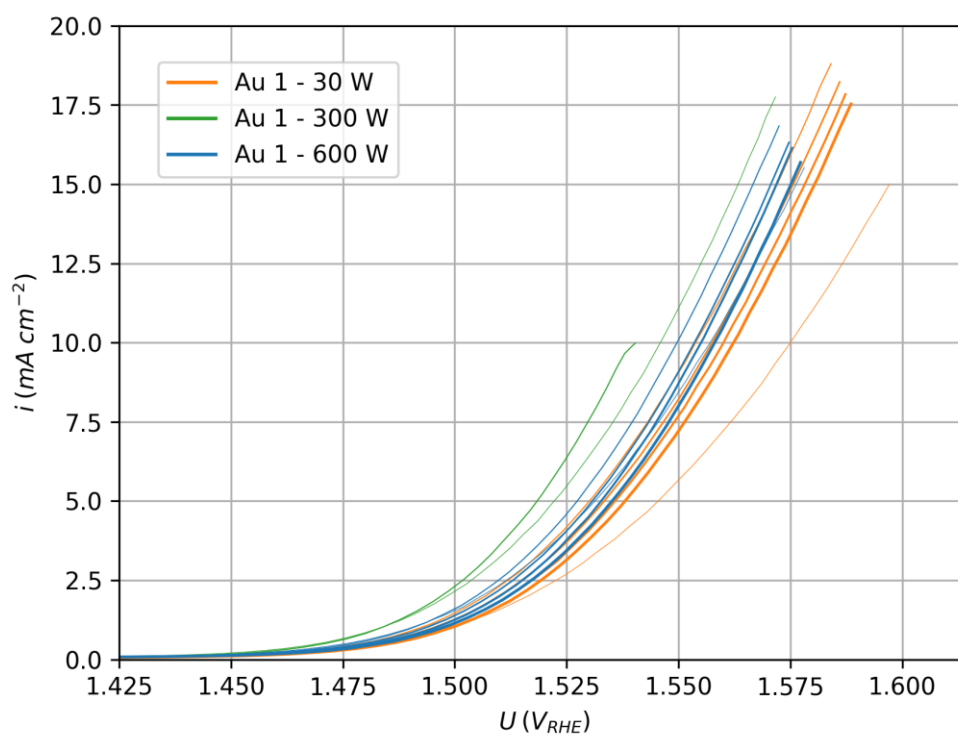
<sup>21</sup> K výpočtu a kresbě grafu jsme použili program OriginPro 2024.



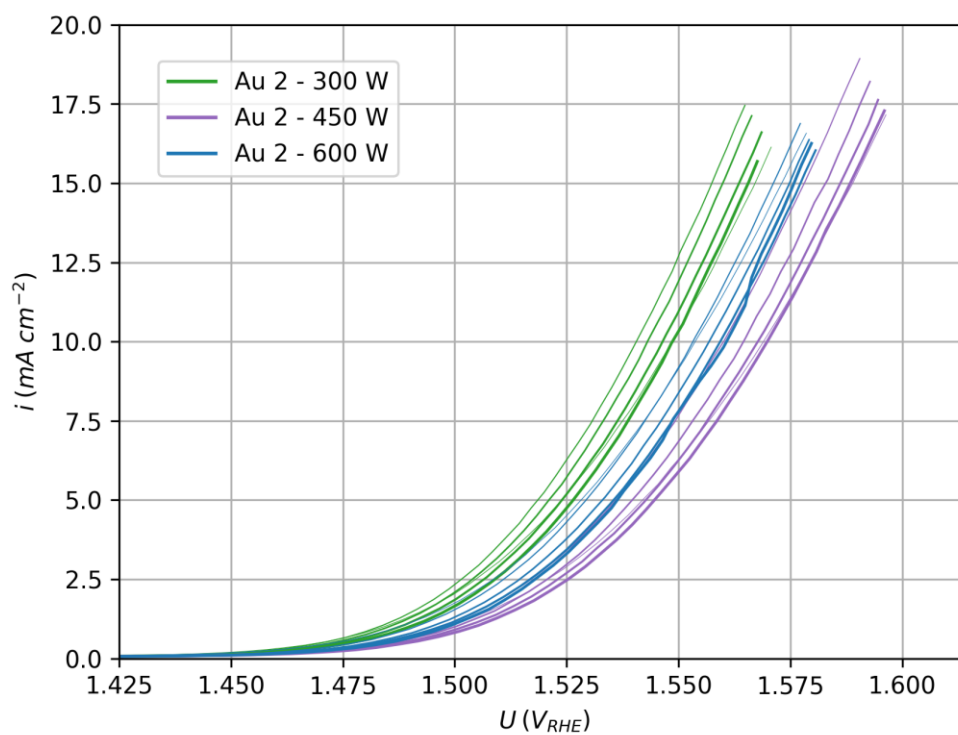
Obrázek 9: Typický tvar voltamogramu v průběhu fáze LSV. Vzorek Au 1 prášený při depozičním výkonu 30 W.

Na následujících grafech (Obrázek 10 Obrázek 13) porovnááme aktivitu vrstev na každém disku zvlášť. Chceme se tak vyvarovat systematické chybě dané případnými odlišnostmi mezi vzorky. Pro všechny tyto grafy používáme stejné měřítko i barevný kód. První cyklus je zakreslen nejtenčí čarou, poslední nejtlustší.

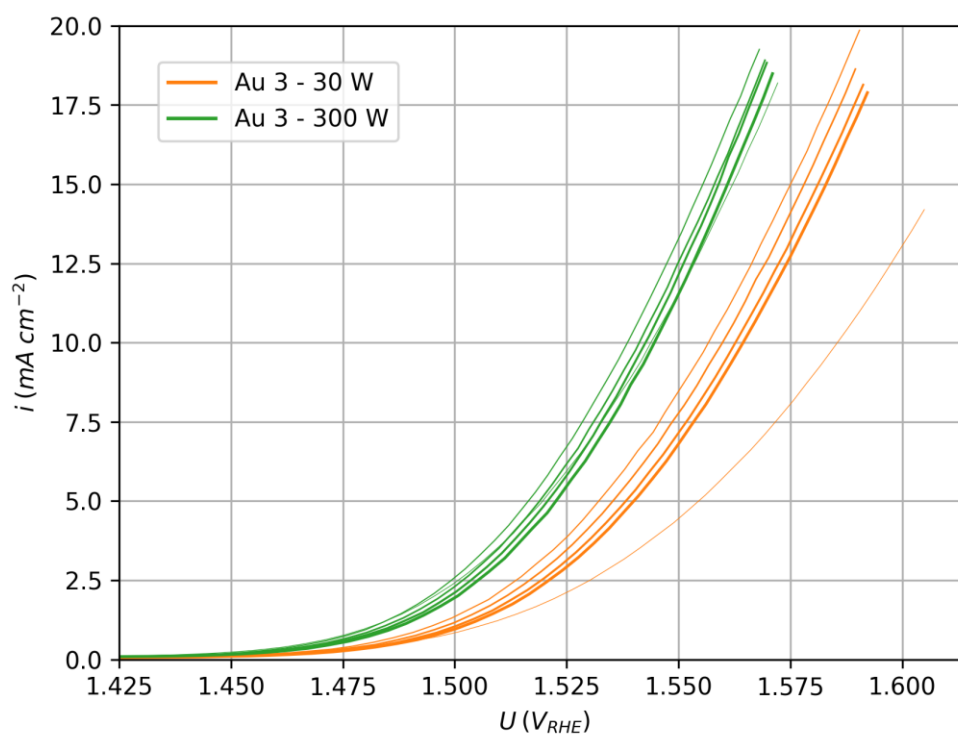
Každou procedurou neprošly všechny disky, kterými jsme disponovali, především z časových důvodů (stávalo se, že v době, kdy byl k dispozici magnetron, jsme ještě některý z disků měli ve stanici RDE, nebo že na dvou discích probíhalo měření XPS). Nemyslíme si však, že by tím data příliš utrpěla, byť data z měření na všech discích by byla jistě přesnější.



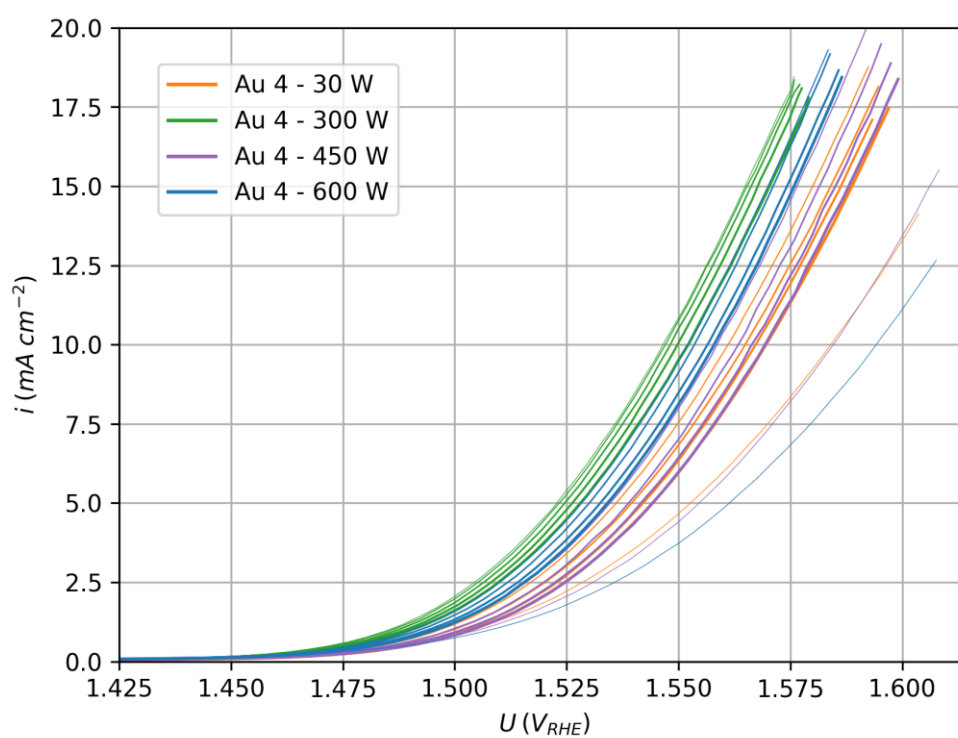
Obrázek 10: LSV na vzorku Au 1. Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší poslední (u vzorků 30 W a 600 W pátý, v případě vzorku 300 W druhý).



Obrázek 11: LSV na vzorku Au 2  
Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý.

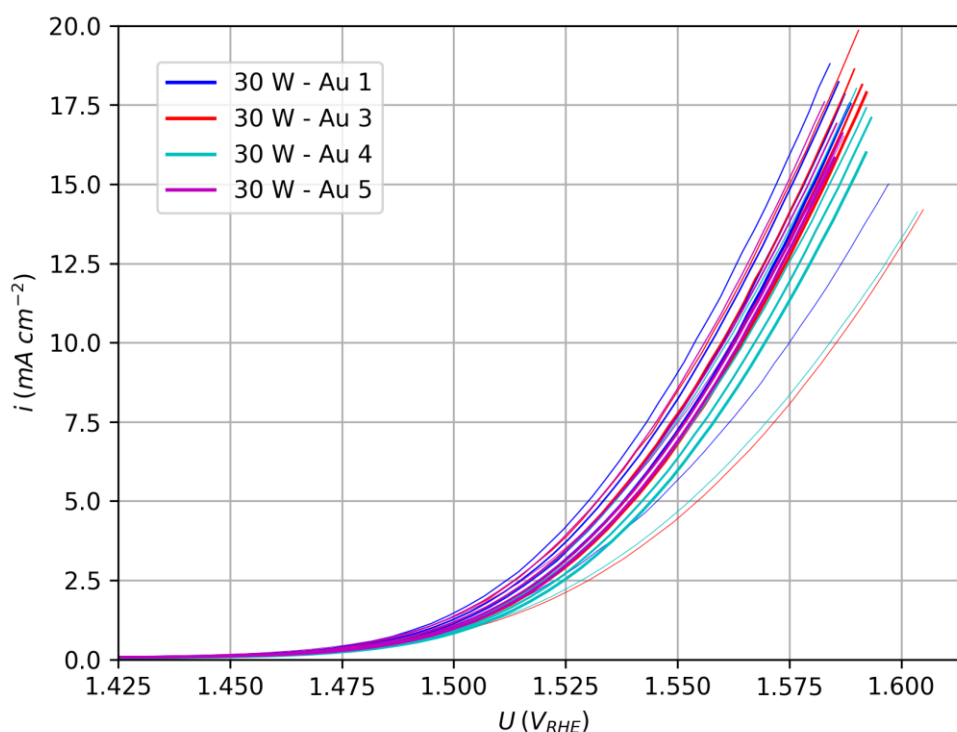


Obrázek 12: LSV na vzorku Au 3.  
Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý.

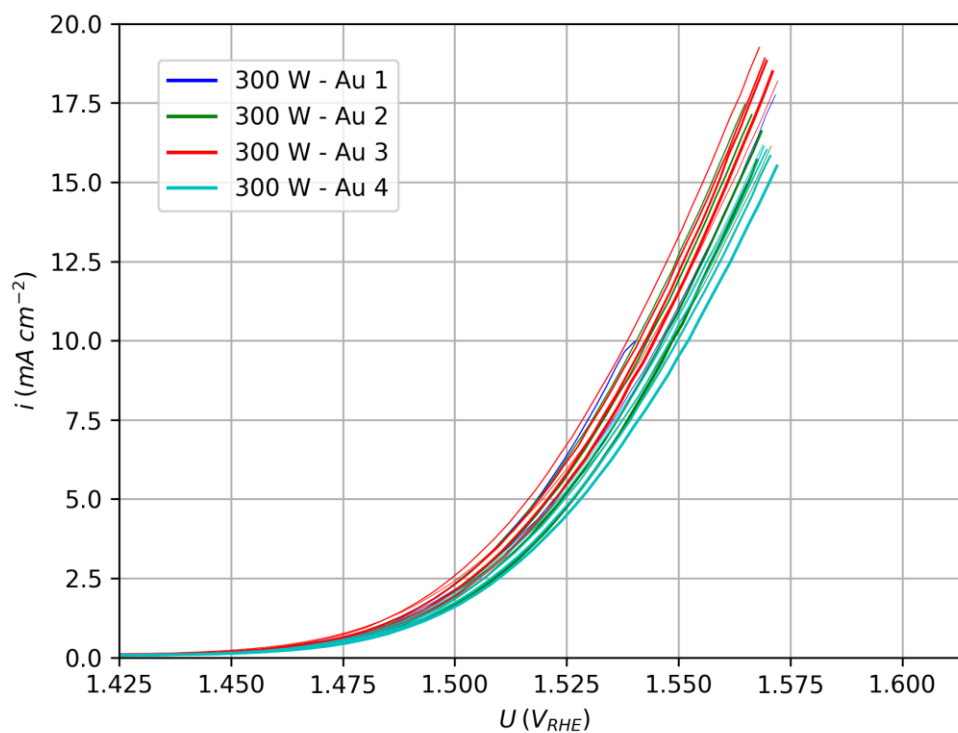


Obrázek 13: LSV na vzorku Au 4.  
Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý.

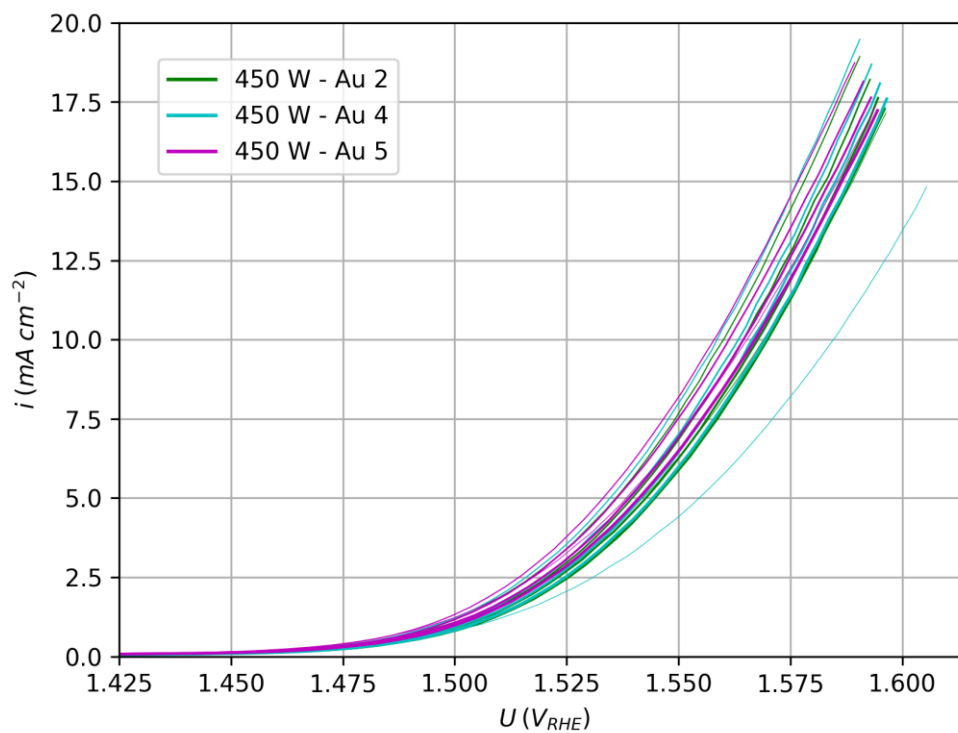
Následující grafy porovnávají jednotlivé disky pro danou hodnotu depozičního výkonu. Tyto grafy slouží pro porovnání jednotlivých disků; zkoumáme, zda některý z disků nebyl ve všech případech „aktivnější“, což by ukazovalo na to, že se v něčem od ostatních lišil (např. jinou hrubostí po vyleštění). Jak je z grafů na Obrázek 14 Obrázek 17 vidět, žádný takový trend nepozorujeme. Navíc v porovnání s grafy výše (Obrázek 10 Obrázek 13) je zřejmé, že rozptyl linií je mnohem menší, linie se navzájem lépe překrývají. To znamená, že rozdíly mezi vzorky deponovanými pod různými výkony jsou signifikantně větší než rozdíly mezi jednotlivými měřeními toho samého depozičního výkonu na různých discích.



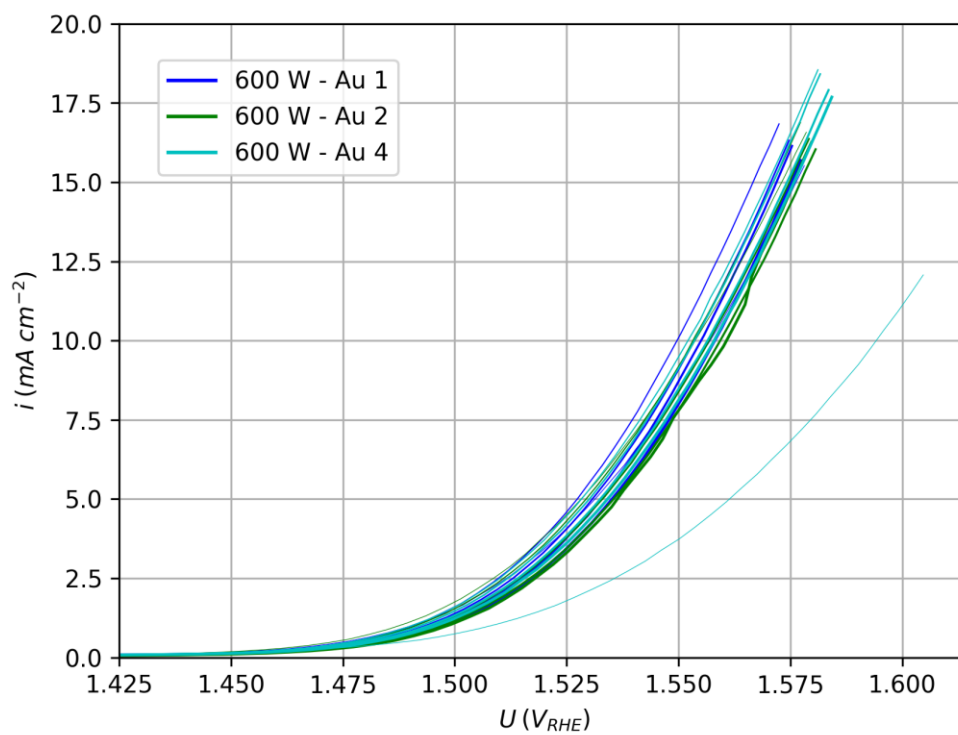
Obrázek 14: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 30 W. Nejtenučí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý.



Obrázek 15: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 300 W. Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý.



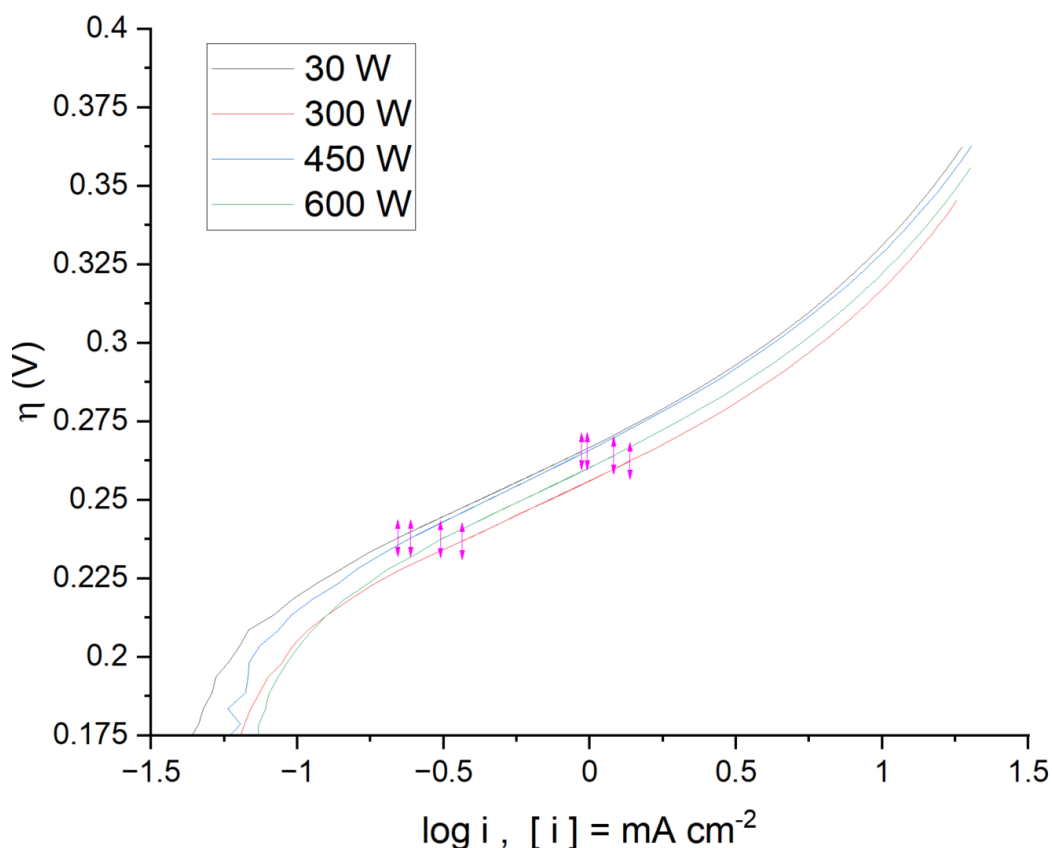
Obrázek 16: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 450 W. Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý.



Obrázek 17: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 600 W.  
Nejtenčí čára značí první cyklus, nejtlustší pátý



Na grafu na Obrázek 18 je znázorněno, jak probíhal výpočet Tafelovy směrnice a výměnné proudové hustoty. Pro výpočet těchto hodnot jsme brali pouze křivky z druhého cyklu procedury, neboť ta dávala zpravidla nejvyšší proudy. Výpočet probíhal pouze z oblasti grafu, kde se závislost chovala lineárně. Jelikož cykly měly stejný počet bodů měření, prokládali jsme přímkami rozmezí bodů se stejným indexem.



Obrázek 18: Výpočet Tafelovy směrnice.

*Růžové šipky u každé linie ukazují, mezi jakými body byla lineární regrese prováděna. Cykly měly stejný počet změřených bodů; lineární regresi jsme prováděli u každé linie mezi body se stejným indexem.*

*Program proložil oblast úsečkami, ty však splývají s liniemi závislosti.*

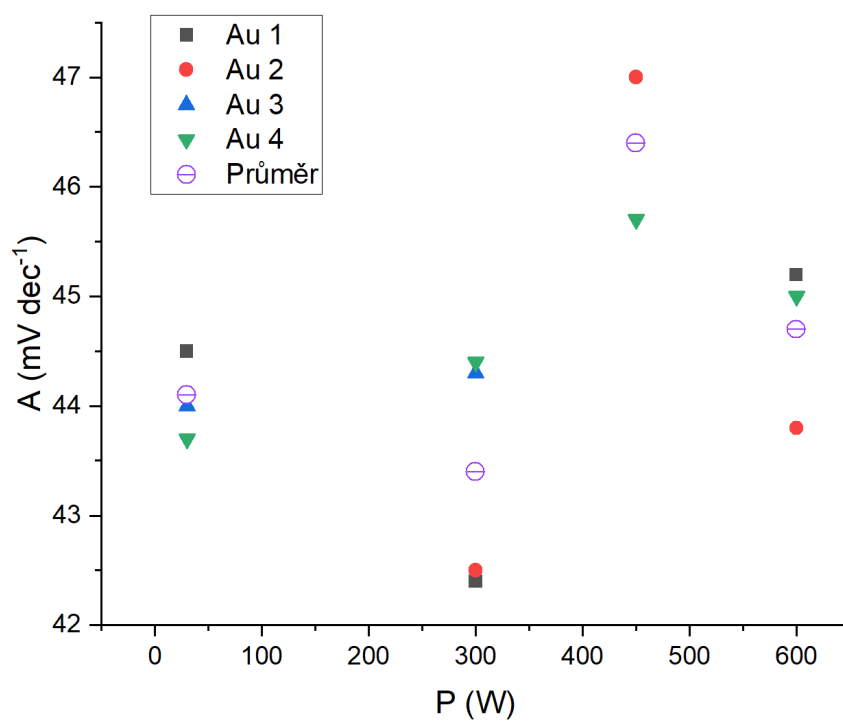
Tafelova směrnice $A$ (mV dec <sup>-1</sup> )	<i>Vzorek</i>	<i>30 W</i>	<i>300 W</i>	<i>450 W</i>	<i>600 W</i>
	<i>Au 1</i>	44.5	42.4	--	45.2
	<i>Au 2</i>	--	42.5	47.0	43.8
	<i>Au 3</i>	44.0	44.3	--	--
	<i>Au 4</i>	43.7	44.4	45.7	45.0
	<i>Průměr</i>	<b>44.1</b>	<b>43.4</b>	<b>46.4</b>	<b>44.7</b>
Výměnná proudová hustota $i_0$ (μA cm <sup>-2</sup> )	<i>Au 1</i>	1.26	1.04	--	1.71
	<i>Au 2</i>	--	1.1	2.11	1.09
	<i>Au 3</i>	1.03	2.08	--	--
	<i>Au 4</i>	0.79	1.70	1.52	1.63
	<i>Průměr</i>	<b>1.03</b>	<b>1.48</b>	<b>1.81</b>	<b>1.48</b>
	Přepětí při 10 mA cm <sup>-2</sup> $\eta_{10}$ (V)	<i>Au 1</i>	0.3338	0.3105	--
<i>Au 2</i>		--	0.3106	0.3301	0.3232
<i>Au 3</i>		0.3267	0.3086	--	--
<i>Au 4</i>		0.3311	0.3171	0.3286	0.3221
<i>Průměr</i>		<b>0.3305</b>	<b>0.3117</b>	<b>0.3294</b>	<b>0.3217</b>

Tabulka 2: Výsledky měření metodou RDE.

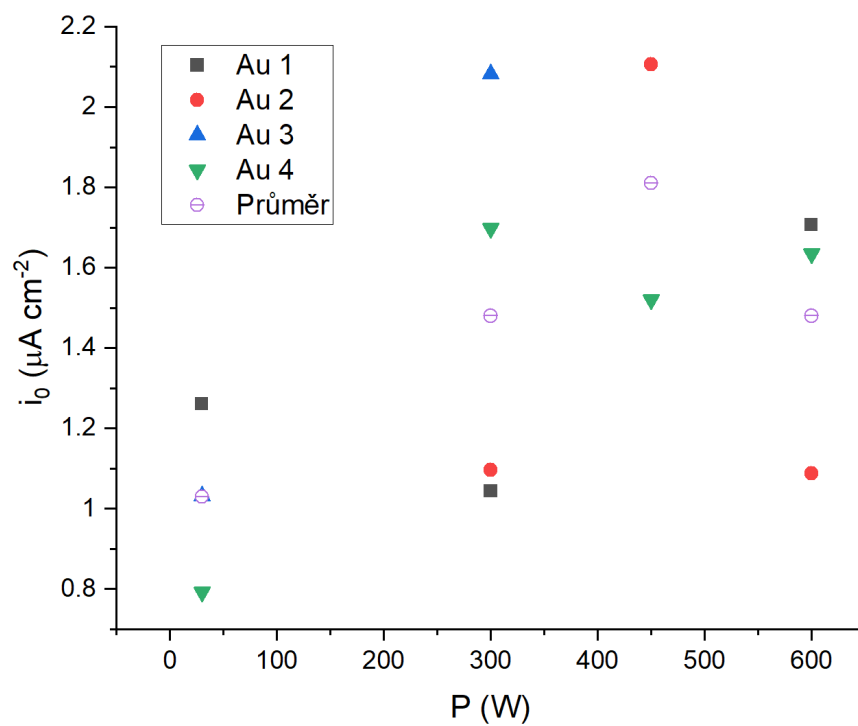
Ve vrchní části tabulky jsou výsledné Tafelovy směrnice pro jednotlivé vzorky, v řádku „Průměr“ je průměrná hodnota  $A$  pro depoziční výkon v daném sloupci. Analogicky jsou v prostřední části tabulky zapsané hodnoty  $i_0$  spolu s hodnotami průměrnými a ve spodní části tabulky hodnoty  $\eta_{10}$  s průměrem hodnot přes všechny vzorky daného depozičního výkonu.

Tyto výsledky shrnuje graf na Obrázek 19: vidíme na něm, že Tafelova směrnice je z proměřovaných hodnot v průměru nejnižší při 300 W, nejvyšší naopak u vzorků 450 W. Výměnná proudová hustota vychází nejlépe pro vzorek 30 W, nejhůře pro 450 W. Stěžejní<sup>22</sup> je ovšem hodnota  $\eta_{10}$ , která nejlépe vychází pro vrstvy 300 W, nejhůře pro vrstvy 450 W. Výsledky z tabulky 2 jsme zanesli do grafů na Obrázek 19 Obrázek 21.

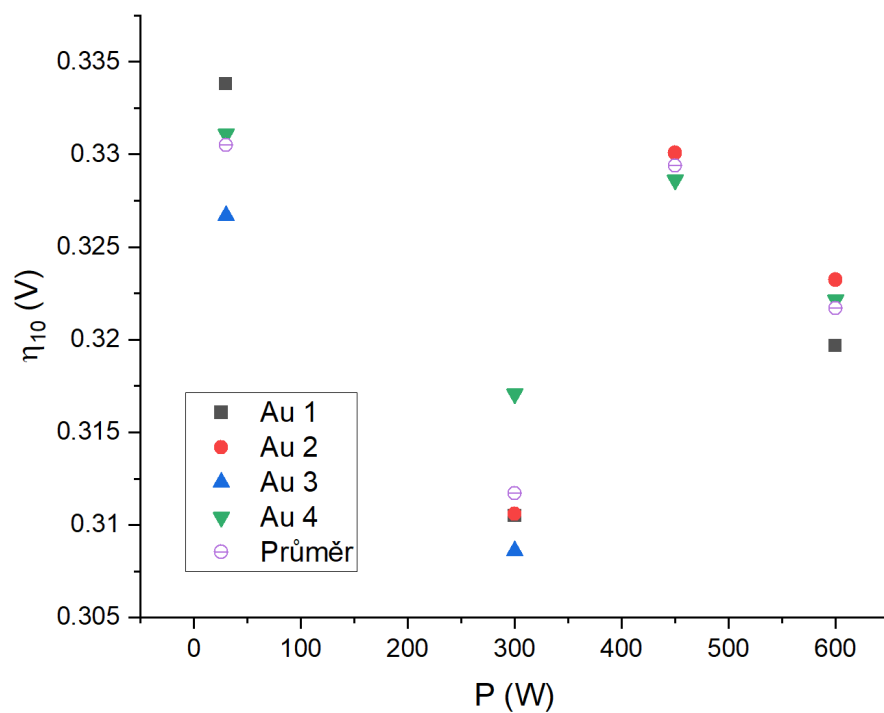
<sup>22</sup> Je funkcí předchozích dvou a říká, jak se vzorek skutečně chová při dané proudové hustotě.



Obrázek 19: Výsledné hodnoty Tafelovy směrnic



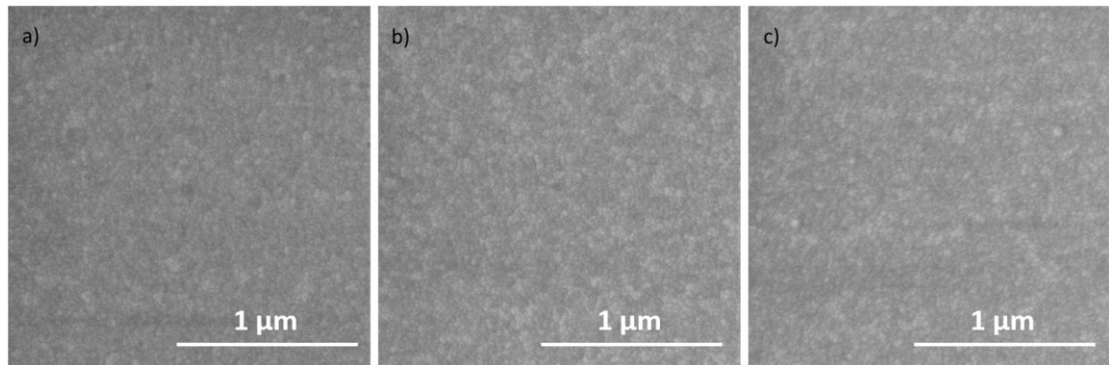
Obrázek 20: Výsledné hodnoty výměnné proudové hustoty



Obrázek 21: Výsledné hodnoty přepětí při proudové hustotě  $10 \text{ mA cm}^{-2}$   $\eta_{10}$

#### 4.4 Porovnání morfologie vzorků pomocí SEM

Metodou SEM jsme zjišťovali, zda se s depozičním výkonem nebude měnit také morfologie vzorku. Toto měření jsme prováděli na platinových vzorcích prášených pod výkony 50 W, 500 W a 1000 W v režimu sekundárních elektronů (SE), při urychlovacím napětí 5 kV. Snímky z měření jsou k vidění na obrázku 22.



*Obrázek 22: Snímky z SEM, spektrum SE.  
a) Vzorek Pt - 50 W; b) Vzorek Pt - 500 W; c) Vzorek Pt - 1000 W*

Jak je vidět z jednotlivých snímků, k viditelné změně morfologie či nárůstu povrchu z důvodu vyšší hrubosti vrstvy, které bychom byli schopni rozeznat metodou SEM, nedošlo. Jsou-li nějaké změny ve struktuře nanesené vrstvy (což považujeme za jisté, usuzující z výsledků gravimetrických měření z kapitoly 4.1), budou jemnějšího charakteru, než je řád desítek nanometrů.

#### 4.5 Určení prvkového složení vrstev skrz EDX

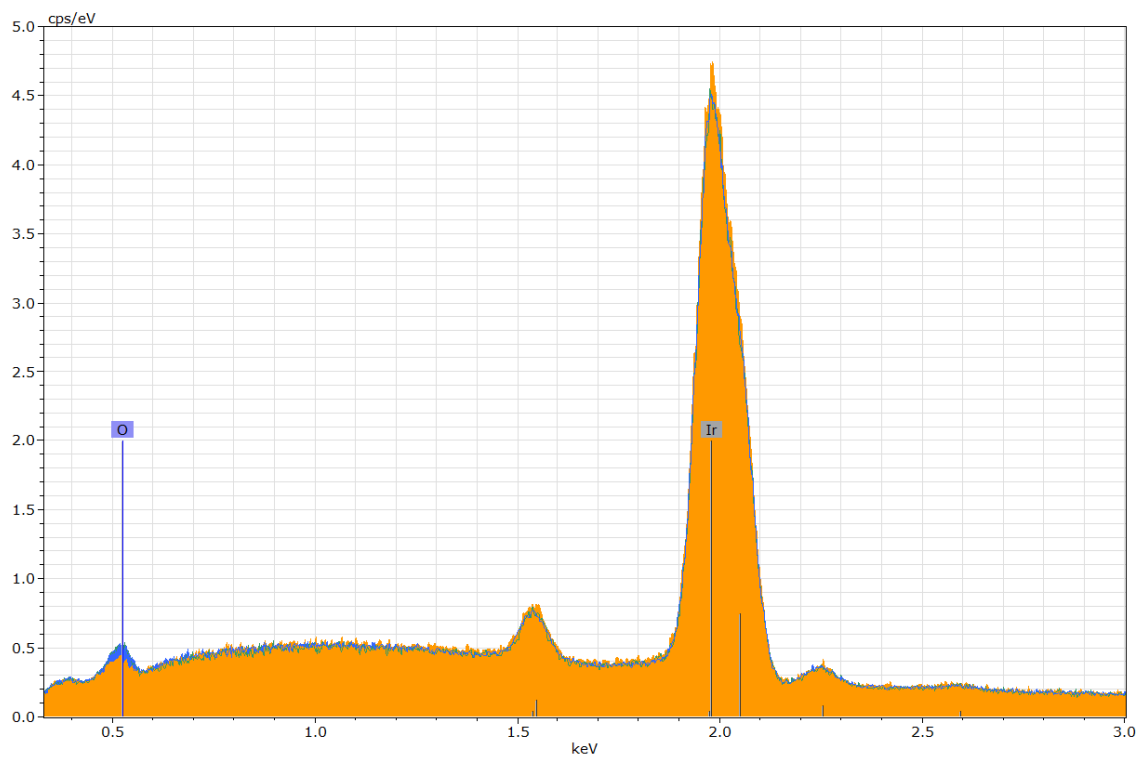
Pro ověření prvkové čistoty vzorků a určení poměru iridia a kyslíku ve vrstvách jsme prováděli analýzu pomocí EDX. Analýza byla provedena pro vzorky Ir prášené při výkonech 30 W, 300 W a 600 W.

Měření probíhalo tak, že jsme pod magnetron spolu s disky vložili ještě uhlíkovou fólii, na niž se tak také naprášila vrstva iridia. Uhlíkovou fólii jsme zvolili pro její prvkovou čistotu a skutečnost, že na povrchu, na rozdíl například od křemíku, netvoří vrstvu oxidu. Tuto fólii jsme pak zkoumali detektorem EDX. Na všech vzorcích jsme pozorovali pouze čáry odpovídající prvkům Ir, O a C. Vyloučili jsme tedy kontaminaci jakýmkoliv reziduálními prvky z předešlých prášení, realizovanými s jinými terči. V tabulce 3 jsou výsledky kvantitativní analýzy z naměřených spekter, kde normujeme obsah Ir a O na 100 %. Přítomnost C z podložky v tabulce neuvádíme, jelikož údaj o jeho zastoupení nemá žádnou vypovídající hodnotu. Je tomu tak proto, že hodnota se může velmi lišit v závislosti na tom, jak se se vzorkem manipulovalo: uhlíková fólie je totiž velmi měkká a dobře ohebná, mikroskopická vrstva iridia na tomto faktu nic nezmění. V podstatě jakoukoli manipulací se vzorkem tak může dojít ke vzniku mikroskopických (či až makroskopických) trhlin ve vrstvě naprášeného Ir, odkud pak bude prosvítat čistý uhlík. V závislosti na tom, kolik těchto trhlin po naprášení iridiové vrstvy vzniklo, se tedy mění i hodnota zastoupení uhlíku, již nám zobrazí EDX.

Depoziční výkon	Ir (%)	O (%)
30 W	96.3	3.7
300 W	87.5	12.5
600 W	89.1	10.9

*Tabulka 3: Procentuální zastoupení kyslíku ve vrstvách Ir vzorků deponovaných při různých výkonech*

Graf na Obrázek 23 zobrazuje EDX analýzu v rozsahu energií pro nás podstatném: označeny jsou vysoký peak iridia a nižší kyslíkový peak. Pro porovnání jsou do grafu zaneseny všechny tři vzorky. Je patrné, že kyslíku bylo nejméně ve vzorku 30 W. Vzorky 300 W a 600 W obsahovaly kyslíku více, přičemž jeho procentuální zastoupení vůči iridiu bylo u obou vrstev velmi podobné. Na základě kvantitativní prvkové analýzy vzorků je tedy viditelná korelace relativně horší katalytické aktivity vrstvy 30 W s její nižším obsahem O.



*Obrázek 23: EDX analýza Ir vzorků.  
V popředí oranžová 30 W, dále zelená 300 W a modrá 600 W.*

## 5 Diskuse výsledků

Jak se ukazuje z měření s vrstvami Pt, vyšší depoziční výkon vede k nižším hustotám vrstev. Současně, při zachování konstantního poměru depozičního výkonu a času depozice roste tloušťka naprášené vrstvy. Je důvodné se domnívat, že podobně se bude chovat i Ir. Metodou SEM jsme také ukázali, že hrubost povrchu se na škálách jednotek až desítek nanometrů viditelně nemění. Z výsledků se tedy zdá, že při vyšším depozičním výkonu jsme schopni nanést stejně tlustou vrstvu kovu za kratší čas a s menší spotřebou deponovaného materiálu – to je důležitý výsledek do praxe s ohledem na často vysokou cenu deponovaných materiálů.

Ze získaných informací o závislosti hustoty vrstvy také plyne, že v dříve publikovaných pracích Skupiny nanomateriálů, kde pro výpočty s hustotou vrstvy byla využívána tabelovaná objemová hustota, byla tato hustota nadhodnocená – skutečná hustota vrstvy je v závislosti na depozičním výkonu vždy nižší.

Z iridiového terče o průměru 2 palců jsme naprášili vzorky pod výkonem 30 W, 300 W, 450 W a 600 W. Z fáze LSV z naší měřicí procedury na RDE jsme určili Tafelovu směrnicí, výměnnou proudovou hustotu a přepětí při proudové hustotě 10 mA cm<sup>-2</sup>, směrodatné koeficienty pro určení účinnosti dané katalytické vrstvy. Ze všech vzorků vyšly v průměru nejúčinnější (tj. měly nízkou hodnotu Tafelovy směrnice, vysokou hodnotu výměnné proudové hustoty a navíc nejnižší přepětí při 10 mA cm<sup>-2</sup>) ty naprášené pod výkonem 300 W (vizte grafy na Obrázek 19, Obrázek 20, Obrázek 21).

Před měřením zazněla ve Skupině nanomateriálů domněnka, že s vyšším depozičním výkonem bude katalyzátor účinnější. Tuto domněnku jsme částečně potvrdili – při navýšení výkonu na 300 W došlo vskutku ke zlepšení katalytických vlastností, při dalším navyšování výkonu už ale ke zlepšení nedochází. Pro podání vysvětlení bude nutné závislost účinnosti katalyzátoru na výkonu dále prozkoumat, především je třeba provést měření ve více bodech depozičního výkonu pro nalezení optimálních parametrů přípravy katalytické vrstvy.

Měření EDX naznačuje, že výraznější zastoupení kyslíku ve vrstvách deponovaných při vyšších výkonech může souviset s jejich lepšími katalytickými vlastnostmi. Tato metoda bude v budoucnu ověřena metodou XPS, citlivější na povrch a umožňující krom prvkové, také chemickou analýzu vzorků.



## 6 Závěr

Cílem naší práce bylo zjistit, jak se mění vlastnosti katalytických vrstev v závislosti na změně depozičního výkonu při magnetronovém naprašování iridia.

Ke zkoumání změny hustoty vrstvy jsme využili metodu gravimetrie, jíž jsme proměřovali hustotu vrstvy platiny<sup>23</sup> naprášené z terče o průměru 4 palců pod depozičním výkonem 50 W, 500 W a 1000 W. Zjistili jsme, že se zvyšujícím se depozičním výkonem hustota naprášené vrstvy klesá, a to bez viditelných morfologických změn, což jsme ověřili metodou SEM.

Otázku, jaký vliv má změna depozičního výkonu na účinnost katalyzátoru, jsme zodpověděli měření metodou rotační diskové elektrody, jíž jsme zkoumali aktivitu vzorků pro reakci vzniku kyslíku. Ukázalo se, že existuje netriviální závislost mezi depozičním výkonem a účinností katalyzátoru. Nejúčinnějšími se ukázaly být vzorky naprášené pod výkonem 300 W z iridiového terče o průměru 2 palce. Pro vysvětlení závislosti však budou třeba další měření ve více různých hodnotách depozičního výkonu.

Přesto však už tyto výsledky budou ku prospěchu: dosavadní standard přípravy tenkých iridiových vrstev ve Skupině nanomateriálů byla depozice při 30 W po dobu 35 minut. Naším měřením jsme ukázali, že při výkonu 300 W se napráší vrstva s lepší účinností za desetinový čas, čímž se značně urychlí příprava vzorků.

Závěrem konstatujeme, že cíle práce, tedy příprava vzorků magnetronově naprášených katalytických vrstev a proměření jejich vlastností gravimetricky a metodami RDE, AFM a SEM, byly splněny.

---

<sup>23</sup> Iridium jsme zaměnili za platinu z důvodů popsaných v kapitole 4.

## 7 Seznam použité literatury

- [1] RITCHIE, Hannah, ROSADO, Pablo a ROSER, Max, 2020. Breakdown of carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions by sector. *Our World in Data*.
- [2] MARADIN, Dario, 2021. ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF RENEWABLE ENERGY SOURCES UTILIZATION. *International Journal of Energy Economics and Policy*. Vol. 11, č. 3, s. 176–183. DOI 10.32479/ijeeep.11027.
- [3] ALIRAHMI, Seyed Mojtaba et al., 2021. Electrolyzer-fuel cell combination for grid peak load management in a geothermal power plant: Power to hydrogen and hydrogen to power conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 46, č. 50, s. 25650–25665. DOI 10.1016/J.IJHYDENE.2021.05.082.
- [4] FALCONE, Pasquale Marcello, HIETE, Michael a SAPIO, Alessandro, 2021. Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. Vol. 31, s. 100506. DOI 10.1016/J.COGSC.2021.100506.
- [5] SOOD, Sumit et al., 2020. Generic Dynamical Model of PEM Electrolyser under Intermittent Sources. *Energies*. Vol. 13, č. 24, s. 6556. DOI 10.3390/en13246556.
- [6] WANG, Shan, LU, Aolin a ZHONG, Chuan-Jian, 2021. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. Vol. 8, č. 1, s. 4. DOI 10.1186/s40580-021-00254-x.
- [7] ANWAR, Shams et al., 2021. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 46, č. 63, s. 32284–32317. DOI 10.1016/J.IJHYDENE.2021.06.191.
- [8] GUDMUNDSSON, J. T., 2020. *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*. Plasma Sources Science and Technology 29. DOI 10.1088/1361-6595/abb7bd.
- [9] SWANN STEPHEN, 1988. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*. Vol. 19, s. 67.

- [10] Physical vapor deposition | Ústav materiálů a mechaniky strojů, [online]. Získáno z : <http://www.umms.sav.sk/6493-sk/physical-vapor-deposition/> [viděno 17 červenec 2024].
- [11] NIKOLIC, J. et al., 2000. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. *Journal of Chemical Education*. Vol. 77, č. 9, s. 1191. DOI 10.1021/ed077p1191.
- [12] HRBEK, Tomáš. Studium vlivu morfologie tenkovrstvého katalyzátoru na účinnost elektrolyzáru vody s protonově vodivou membránou. [online]. Získáno z : <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/108168> [viděno 27 duben 2024].
- [13] ZLATAR, Matej et al., 2023. Standardizing OER Electrocatalyst Benchmarking in Aqueous Electrolytes: Comprehensive Guidelines for Accelerated Stress Tests and Backing Electrodes. *ACS Catalysis*. Vol. 13, č. 23, s. 15375–15392. DOI 10.1021/ACSCATAL.3C03880/ASSET/IMAGES/LARGE/CS3C03880\_0006.JPEG.
- [14] BUTT, Hans Jürgen, CAPPELLA, Brunero a KAPPL, Michael, 2005. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*. Vol. 59, č. 1–6, s. 1–152. DOI 10.1016/J.SURFREP.2005.08.003.
- [15] DANIŠ, Stanislav, 2019. *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*. 1. vydání. Praha : MatfyzPress.
- [16] What Does BSE Stand For? Backscattered Electron – Materials Science & Engineering, [online]. Získáno z : <https://mstudent.com/what-does-bse-stand-for-backscattered-electron/> [viděno 18 červenec 2024].
- [17] Platinum | Pt | CID 23939 - PubChem, [online]. Získáno z : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23939> [viděno 29 duben 2024].
- [18] ORAZEM, Mark E. a TRIBOLLET, Bernard, 2017. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley. ISBN 9781118527399.
- [19] BARD, Allen J a FAULKNER, Larry R, 2001. *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*. 2. vydání. Wiley.
- [20] Daily Metal Price: Free Metal Price Tables and Charts, [online]. Získáno z : <https://www.dailymetalprice.com/> [viděno 18 červenec 2024].

- [21] HERMAN, Jaroslav, 2023. Vliv depozičních parametrů při magnetronovém naprašování na morfologii protonově vodivé membrány pro vodíkové technologie. [online]. Získáno z : <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/182552> [viděno 18 červenec 2024].
- [22] HRBEK, Tomáš, 2024. Investigation of Ir(Ox)-Ru(Oy) thin-film catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers. [online]. Získáno z : <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/187648> [viděno 16 červenec 2024].

## 8 Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma PEMWE elektrolyzéry [5]

Obrázek 2: Schéma průřezu hlavy magnetronu s naznačenými směry toku nabitých částic [10]

Obrázek 3: Schéma rotační diskové elektrody [12]

Obrázek 4: Oblasti vzniku detekovaných částic [16]

Obrázek 5: AFM snímek ze vzorku Pt deponovaného při výkonu 50 W.

Obrázek 6: AFM snímek ze vzorku Pt deponovaného při výkonu 500 W.

Obrázek 7: AFM snímek ze vzorku Pt deponovaného při výkonu 1000 W.

Obrázek 8: Výškový profil vzorků z obrázků 5, 6, 7 s odpovídajícím barevným kódem. 1000 W vzorek byl deponován poloviční dobu než by odpovídalo stejnému poměru času a depozičního výkonu jako u zbylých dvou vzorků.

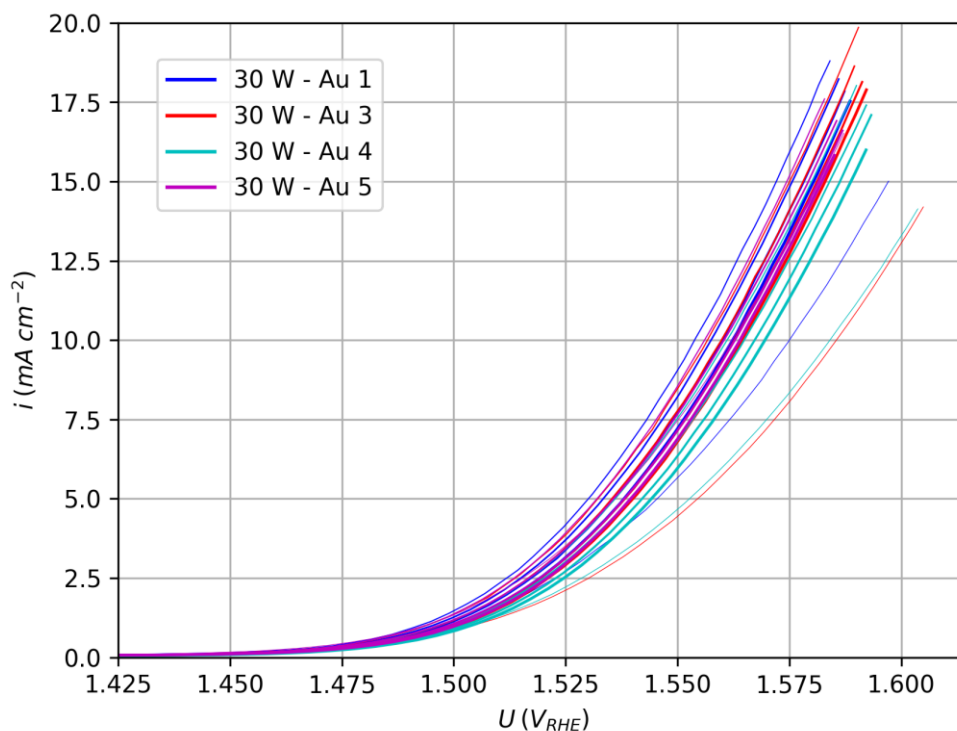
Obrázek 9: Typický tvar voltamogramu v průběhu fáze LSV.

Obrázek 10: LSV na vzorku Au 1. Nejtěsnější čára značí první cyklus,

Obrázek 11: LSV na vzorku Au 2

Obrázek 12: LSV na vzorku Au 3.

Obrázek 13: LSV na vzorku Au 4.



Obrázek 14: LSV na vzorcích s vrstvou Ir práškovou pod 30 W.

*Obrázek 15: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 300 W.*

*Obrázek 16: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 450 W.*

*Obrázek 17: LSV na vzorcích s vrstvou Ir prášenou pod 600 W.*

*Obrázek 18: Výpočet Tafelovy směrnice.*

*Obrázek 19: Výsledné hodnoty Tafelovy směrnice*

*Obrázek 20: Výsledné hodnoty výměnné proudové hustoty*

*Obrázek 21: Výsledné hodnoty přepětí při proudové hustotě  $10 \text{ mA cm}^{-2}$   $\eta_{10}$*

*Obrázek 22: Snímky z SEM, spektrum SE.*

*Obrázek 23: EDX analýza Ir vzorků.*

## 9 Seznam použitých zkratek

AFM – Mikroskop atomárních sil (*Atomic Forces Microscope*)

AST – Zrychlený zátěžový test (*Accelerated Stress Test*)

AWE – Alkalický elektrolyzér vody (*Alkaline Water Electrolyser*)

CE – Pomocná elektroda (*Counter Electrode*)

CV – Cyklická voltametrie (*Cyclic Voltammetry*)

EDX – Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*)

GC – Skelný uhlík (*Glassy Carbon*)

LSV – Lineární voltametrický sken (*Linear Sweep Voltammetry*)

MIR – Manuální kompenzace IR poklesu (*Manual IR compensation*)

OER – Reakce vzniku kyslíku (*Oxygen Evolution Reaction*)

PEIS – Potenciostatická elektrochemická impedanční spektroskopie (*Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

PEMWE – Elektrolyzér vody s protonově vodivou membránou (*Proton Exchange Membrane Water Electrolyser*)

RDE – Rotační disková elektroda (*Rotating Disk Electrode*)

RE – Referenční elektroda (*Reference Electrode*)

SEM – Skenovací elektronový mikroskop (*Scanning Electron Microscope*)

SOE – Elektrolyzér s pevným oxidem (*Solid-state Oxide Electrolyser*)

WE – Pracovní elektroda (*Working electrode*)

XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)