



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. David Kalabis

Zmírnění otravy CO ve vodíkovém palivovém článku.

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D.

Studijní program: Fyzika povrchu a plazmatu

Studijní obor: Fyzika povrchu a plazmatu

Praha 2023

Děkuji vedoucímu práce Mgr. Yurii Yakovlevovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc. Dále bych rád poděkoval kolektivu Katedry fyziky povrchů a plazmatu a zejména prof. Mgr. Ivě Matolínové, Dr. za četné rady k vypracování práce a RNDr. Kateřině Veltruské, CSc. za měření metodou XPS.

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 19.7. 2023

podpis

Handwritten signature in black ink, appearing to read "Kalabis".

Název práce: Zmírnění otravy CO ve vodíkovém palivovém článku.

Autor: Bc. David Kalabis

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Tato diplomová práce se zaměřuje na studování procesů při otravě vodíkového palivového článku oxidem uhelnatým. Byl studován anodový katalyzátor s nízkým obsahem platiny a ruthenia připravený kodepozicí magnetronovým naprašováním. Chemické složení a krystalografická struktura naprašovaných katalyzátorů byla zkoumána fotoelektronovou-rentgenovou spektroskopií (XPS), energiově disperzní rentgenovou spektroskopií (EDX) a rentgenovou difrakcí (XRD). Proces otravy molekulami CO byl experimentálně studován v půlčláňkové i jednočláňkové konfiguraci. Tenkovrstvý katalyzátor byl dále studován technikou rotační diskové elektrody (RDE) prostřednictvím analýzy signálu z desorpce napětově deponovaného vodíku, mědi a také desorpce oxidu uhelnatého. Byla zkoumána dlouho časová a přechodová odezva otravy CO v konfiguraci úplného článku (*operando* režim palivového článku) pomocí galvanostatické potenciometrie a impedanční spektroskopie. Dále byl studován bi-funkční mechanismus ruthenia v platinovém anodovém katalyzátoru. Bylo diskutováno zlepšení tolerance vůči CO vlivem adsorbovaných hydroxylových skupin a změnou elektronové struktury ve slitině.

Klíčová slova: vodíkové palivové články, otrava CO, anodový katalyzátor s nízkým obsahem platiny, magnetronová depozice

Title: Mitigation of CO poisoning in hydrogen fuel cell.

Author: Bc. David Kalabis

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: This diploma thesis aims at studying a process of hydrogen fuel cell poisoning by molecules of carbon monoxide. Low loading platinum-ruthenium anode catalysts prepared by magnetron co-sputtering were studied. The chemical composition and crystallographic structure of the co-sputtered catalyst were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction analysis (XRD). The process of CO poisoning was experimentally studied in half-cell and full-cell setups. Thin film catalysts were extensively studied using the rotating disk electrode (RDE) technique by analysing the desorption response of the underpotentially deposited hydrogen and copper as well as carbon monoxide stripping. Long-term and transient response to CO poisoning was investigated in the full cell setup (fuel cell operando mode) using galvanostatic potentiometry and impedance spectroscopy, respectively. A bifunctional mechanism of ruthenium in platinum anode catalyst was analysed. The mechanism of CO tolerance improvement either through adsorbed OH group formation and a change in electronic structure of alloys was discussed.

Keywords: hydrogen fuel cells, CO poisoning, platinum low-loading anode catalyst, CO tolerance, magnetron sputtering.

Obsah

Obsah.....	1
Předmluva	3
1.1. Složení palivového článku	6
1.2. Termodynamika a kinetika palivových článků	10
1.3. Vliv CO na katalyzátor.....	14
2. Použité metody.....	18
2.1. Magnetronové naprašování	18
2.2. XRD	19
2.3. XPS.....	21
2.4. AFM	22
2.5. SEM.....	23
2.6. EDX.....	24
2.7. RDE.....	26
2.8. Měření palivových článků.....	29
3. Výsledky měření	32
3.1. Příprava vzorků	32
3.2. XRD	34
3.3. XPS.....	36
3.4. Desorpce CO	42
3.5. Elektrochemická depozice Cu a H	44
3.6. Impedanční spektroskopie.....	49
3.7. Výsledky měření palivových článků	53
4. Diskuse.....	55

4.1. Efekt desorpce CO	55
4.2. Impedanční spektroskopie	59
4.3. Stálost katalyzátoru	59
Závěr	61
Seznam použité literatury	62
Seznam tabulek	71
Seznam obrázků	72
Seznam grafů	74
Seznam použitých zkratk	76

Předmluva

Naše moderní civilizace má stále zvyšující se spotřebu energie. Tuto energii je třeba získávat z různých zdrojů, které lze rozdělit na obnovitelné a neobnovitelné. K neobnovitelným zdrojům se řadí fosilní paliva a těch na této planetě postupně ubývá. Jsou založeny na zpracování látek na základě uhlíku. Využívání fosilních paliv má své stinné stránky a jednou z nich je tvorba emisí. Fosilní paliva mají tedy hned několik omezení při jejich použití, a přesto jsou stále zdrojem pro většinu energií. Používají se jak pro mechanickou energii, elektřinu, tak jako zdroj tepla. Na druhou stranu jsou zde i obnovitelné zdroje energie. Název pochází z možnosti využití těchto zdrojů opakovaně bez omezení na počet využitých cyklů. Nebo alespoň v časové škále lidské civilizace.

Mezi obnovitelné zdroje energie se řadí větrná energie, solární energie nebo i vodní energie. Je dobré se zamyslet, kde je původ pro tyto energie. Všechny uvedené mají prapůvod ve slunečním svitu. Slunce svítí obrovské množství energie na naši planetu. Buď je využita přímo pomocí polovodičové technologie, nebo nepřímo. Slunce vypařuje vodu, dodává život rostlinám, ohřívá vzduch a pohání větry. Protože se energie do živlů stále doplňuje, lze ji z nich s výhodou získat zpět. Přístup k těmto zdrojům však není všude na planetě stejný. Na rovníku je více slunečno, jen některé řeky lze využít a podobně. Dopravovat energii je možné různými způsoby jako třeba elektrickým vedením, ale jen na omezenou vzdálenost. Navíc je v dnešním světě vysoká poptávka po mobilních zdrojích. Oba tyto problémy může řešit vodíková technologie. Ukládá energii z vnějšího zdroje do chemické. V chemické sloučenině se pak dopravuje až k palivovému článku, který energii opět získá z chemické reakce. Není zde řeč o procesu hoření jako v běžných spalovacích motorech na fosilní paliva. Palivové články nepřevádí primárně energii molekul na teplo, ale přímo na elektrický výkon. Produkty procesů nejsou škodlivé a obsahují minimální emise skleníkových plynů. S použitím primárního obnovitelného zdroje je vodíková technologie zcela bezemisní. Každé specifické použití nese své vlastní výhody. Často zmiňovaná auta na elektrický pohon na bázi palivového článku lze vodíkem dotankovat velmi rychle v porovnání s dobíjením bateriových elektromobilů. S obnovitelnými zdroji elektřiny se dá dosáhnout vodíkového ekosystému sloužícím jako baterie. Významnou výhodu mají palivové články v letectví. Produktem palivového článku je voda a tu lze

vypouštět do atmosféry. Vodíková letadla tak mohou za letu ztrácet hmotnost a tím se prodlužuje jejich letový čas. Ať jde o transport energie nebo ekologické řešení dopravy, vodíková technologie má a jistě bude mít své místo k využití.

1. Teorie vodíkové technologie

Na planetě vzrůstá problém se skleníkovými plyny. Mnoho dnes používaných technologií produkuje velké množství takových plynů. Pro udržitelnost klimatu je potřeba začít využívat obnovitelné zdroje energie a technologie, které nezatěžují atmosféru. Většina zdrojů jen velmi špatně uchovává vytvořenou energii. Jde o charakter produktu a média, a to sice elektřiny v elektrické síti. Elektřina se ve velkém množství nedá skladovat, ale lze ji přeměnit do jiné formy energie. Její skladování je potřeba pro pokrytí nerovnoměrné spotřeby a výroby elektřiny během dne. Rozšířeným způsobem je například použití přečerpávací elektrárny. Mnohem mobilnějším a flexibilnějším řešením je technologie vodíkových palivových článků, protože vodík představuje médium s vysokou hustotou gravimetrické energie. Vodíkové palivové články dokonce vykazují vyšší účinnost (v rámci 40-60 %) oproti klasickým spalovacím motorům (20-30 %) [1, 2]. Primárním zdrojem vodíku může být elektrolyzátor umístěný na místě se snadno dostupnou elektrickou energií. Nebo se vodík může získávat z průmyslu buď jako produkt nebo dokonce jako odpad jiných produktů. Každopádně energii uloženou v chemickém stavu molekul vodíku, a ten jako takový, lze skladovat a převážet. Tyto vlastnosti dávají technologii velkou výhodu. Především z důvodu možnosti vyrábět a užívat vodík na vzdálených místech s výhodou mobilního zdroje. Mobilitu zajišťuje i poměrně snadné škálování palivových článků. Pro výzkum se používají mnohonásobně menší články, než je potřebná velikost pro například osobní automobil. Zároveň lze vyrobit stanici jako zdroj elektřiny pro domácnosti odlehle od civilizace [1]. Technologie palivových článků však v současnosti trpí vysokou pořizovací a provozní cenou. Tento problém pramení z ceny vzácných kovů (především platiny), které se ve vodíkových palivových článcích hojně vyskytují. Zadruhé se běžně vyráběný vodík jako palivo pro palivové články musí náročně filtrovat a čistit. Tyto důvody velmi zvyšují cenu vodíkové technologie. Obecně je snahou vědecké komunity snížit obsah platiny. Druhou možností je snížení provozní ceny. Zvýšením tolerance vůči kontaminantům se sníží cena paliva. Právě proto se v této práci budeme zabývat katalyzátory pro vodíkové palivové články se zvýšenou tolerancí CO v palivu a s velmi nízkým obsahem platiny.

1.1. Složení palivového článku

Obecně lze palivové články rozdělit na několik funkčních částí. Každá část má svůj účel a dohromady tvoří fungující celek, do něhož proudí palivo a vystupují z něj produkty chemické reakce a elektrická energie. Tělo článku, katalytická vrstva, membrána, to jsou základní díly každého palivového článku. Tato práce se však zaměřuje na typ anodového katalyzátoru pro MEA PEMFC (*Membrane Electrode Assembly Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Tento druh se v některých částech liší od ostatních, a proto zde podaná teorie bude zaměřena především na tento druh.

Tělo palivového článku

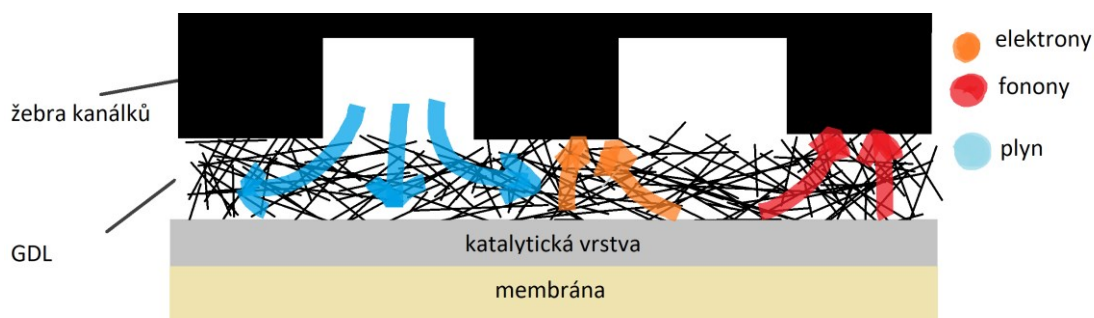


Obrázek 1: Fotografie grafitové bipolární desky s červeným gumovým těsněním

Tato část hraje podstatnou roli v několika ohledech. První z nich je ochrana a vnější tvar a druhý je funkce elektrod. Jelikož se články skládají z plochých vrstev, je zapotřebí celý blok stlačit. Jen tak je dosaženo vzduchotěsnosti. Mezi tělem a membránou se obvykle nachází ještě gumové těsnění pro zlepšení vlastností. Vnější díl článku lze přímo využít současně pro dva články zapojené sériově. V této situaci se nachází materiál těla v situaci, kdy na jeho různých stranách probíhají reakce s opačnou polaritou. Odtud pochází jeho užívané označení bipolární deska. V takové situaci bipolární deska slouží jako elektrické spojení mezi dvěma články. Tento fakt podtrhuje jeho význam proudové sběrnice a vodiče, což klade určité nároky na materiál. Tělo palivového článku se s úspěchem používá pro efektivnější rozvod plynu po aktivní ploše. Vyřezáním drážek navržených pro efektivnější rozvod lze dosáhnout zlepšení celkové aktivity použitých katalyzátorů [3]. Tyto kanálky lze vidět na obrázku 1. Architektura právě takového systému kanálků hraje roli i v odporu článku, neboť je potřeba zajistit co nejlepší elektrický kontakt od částic katalyzátoru až po výkonový výstup. S rostoucí plochou doteku mezi GDL (popsáno níže) a tělem článku klesá odpor tohoto přechodu.

Plynově difúzní vrstva

V této vrstvě se odehrává několik jevů podstatných pro chod článku. Z názvu je zřejmé, že je potřeba k difúzi plynu. Vrstva GDL (*Gas Diffusion Layer*) vyrovnává tok plynu ze systému kanálků v bipolární desce na plochu katalyzátoru a přináší zlepšení v tepelném kontaktu a vodivosti nebo také výrazně ovlivňuje množství vody v blízkosti membrány. Transport částic v proudových kanálcích je dominován advekcí plynu. Na rozdíl od toho se v GDL počítá s molekulární difúzí a Knudsenovou difúzí [4], což poukazuje na rozptýlení plynu na plochu katalyzátoru. Díky náhodnému pohybu molekul plynu v pórech GDL je zásobena plynem i plocha katalyzátoru zakrytá strukturou kanálků. GDL musí být dobře elektricky a tepelně vodivá. Dnes často komerčně používané GDL se vyrábí z uhlíkových vláken. Takováto struktura zajišťuje vysokou laterální elektrickou a termální vodivost, v důsledku čehož jsou efektivně odváděny fonony a náboj z katalytické vrstvy do žebírek kanálků. Vlákná mohou být v elektrickém kontaktu s katalyzátorem na mnoha bodech a dokáží se tvarově snadno přizpůsobit. Popsaný princip je ilustrován na obrázku 2. Navíc pro



Obrázek 2: Ilustrace funkcí GDL ve vodíkovém palivovém článku.

zlepšení kontaktu mezi GDL a katalytickou vrstvou jsou uhlíková vlákna pokrytá nanostrukturovanou mikro-porézní vrstvou. U katalyzátoru se může stát, že oblasti nejsou elektricky spojené nebo měly při přechodu velký elektrický odpor. GDL, které je v kontaktu na mnoha místech, snižuje pravděpodobnost neaktivních zón a zvýšeného kontaktního odporu. Zmíněné vlastnosti jsou podobné jako u těla článku, jen v jiné škále. Další funkcí GDL je regulace vody. O efektech vody na membránu bude diskutováno níže, ale lze předeslat, že je potřeba pro správnou funkci membrány udržovat určitou úroveň vlhkosti. Stupňující se velikostí pórů (membrána – mikro póry, GDL – střední velikost, kanálky v těle článku – velké prostory mezi stěnami kanálů) se vytváří efekt kónické kapiláry. Kapilární tlak klesá s poloměrem póru a v takovéto struktuře vytváří gradient tlaku vody, která řídí transport molekul vody od

membrány a brání před jejím zaplavením. Nastavením rozdílu velikosti pórů lze dosáhnout stabilní úrovně vlhkosti.

Katalyzátor

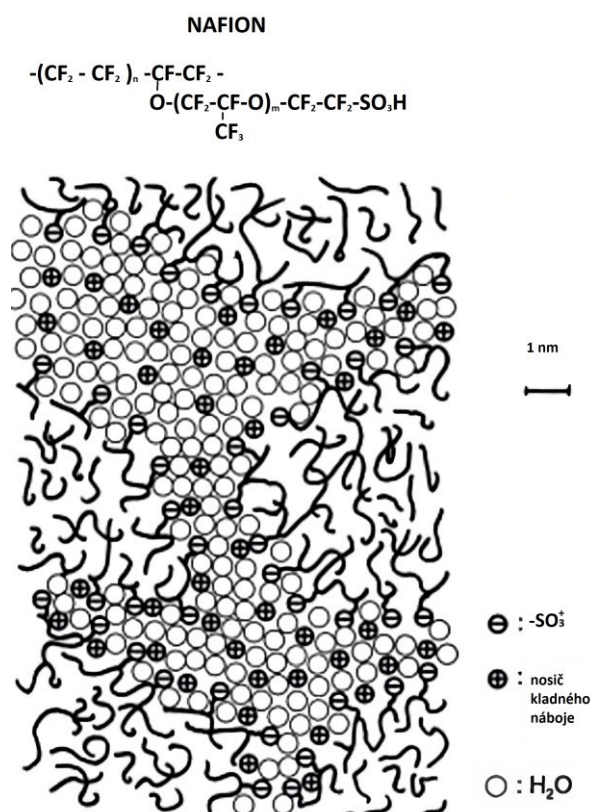
Veškerá energie článku pochází z chemických reakcí odehrávajících se právě na katalyzátoru. Právě tato část je obrazně srdcem palivových článků. Účelem katalyzátorů obecně je snížení aktivační energie chemických procesů. Interakce mezi katalyzátorem a reaktanty vede ke změně reakčních cest s menší výslednou aktivační energií. Cílem použití katalyzátoru je, aby výsledný součet těchto reakčních procesů měl nižší energii než přímá reakce reaktantů na produkty. V praktické aplikaci katalyzátoru v palivovém článku je vhodné aktivní plochu katalyzátoru maximalizovat např. jeho nanostrukturováním pro získání dostatečné úrovně výkonu. Nanostrukturovaný katalyzátor formuje nějaký konečný objem vrstvy katalyzátoru. Tato vrstva by měla zajišťovat dostatečný transport reaktantů a produktů jako plynů, elektronů a protonů tvořících trojfázové rozhraní. Pokud je i jen jedna transportní cesta zablokována, stává se z katalyzátoru neaktivní povrch. Pro účely minimalizace množství neaktivního povrchu je třeba dosáhnout rovnováhy mezi velikostí pórů (zajišťujících transport plynu), podílu ionomeru (iontovou vodivost) a elektrického kontaktu (elektronovou vodivost). Současnými metodami přípravy palivových článků je toho dosaženo nanášením inkoustu složeného z neseného katalyzátoru a ionomeru na GDL nebo membránu. Alternativní možností je takzvaná *top-down* strategie přípravy katalytické vrstvy pomocí magnetronové depozice. Tímto způsobem je možné vytvořit strukturovaný porézní povrch pokrytý nanočásticemi katalyzátoru.

Na druhou stranu, pro experimenty s půlcelou pomocí techniky rotační diskové elektrody (RDE), kde je tekutý elektrolyt saturován reaktanty v přímém kontaktu s celou plochou katalyzátoru, je transport reaktantů maximalizován. To usnadňuje způsob studování výkonu katalyzátoru se zaměřením na specifickou reakci. V případě článku složeného z tekutého elektrolytu a dvou elektrod v něm ponořených je katalyzátor na elektrodách v přímém kontaktu s elektrolytem, který obsahuje jak reaktanty, tak odvádí produkty (či se vylučují na elektrodě). Každopádně není problém s kontaktem elektrolytu s katalyzátorem. V PEMFC je elektrolytem polymerní membrána. Pro tuto formu elektrolytu není samozřejmostí kontakt pro iontovou vodivost. Například při tisku katalyzátoru na membránu (bude diskutováno níže) se do

inkoustu přidává ionomer, který částečně obalí částice katalyzátoru a tím vytváří iontově vodivé kanály. Poslední podmínkou je elektrický kontakt s elektrodou. Jak bylo zmíněno výše, je výhodné použít GDL složené z vláken, které jsou s katalyzátorem v elektrickém kontaktu v mnoha bodech. Různé aspekty mohou být ovlivněny ještě umístěním katalyzátoru. V PEMFC se používají dva způsoby umístění. A to na membránu nebo na GDL. Umístění na membránu má výhodu v lepší iontové vodivosti. O tuto výhodu je ale možné snadno přijít. Při nanášení katalyzátoru na membránu se na ní vytváří vrstva materiálu. Může se stát, že ve větším množství katalyzátor kompletně zakryje membránu a uzavře iontové kanály z vrchní vrstvy. Oproti tomu varianta nanesení na GDL bude lepší z pohledu přístupu reaktantů a elektrické vodivosti, ale horší v iontové vodivosti s membránou.

Membrána

Mezi elektrodami jsou dva typy vodivosti. Přes zátěž jsou spojeny elektricky a přes membránu iontově. Membrána musí být iontově vodivá, ale nesmí být elektricky vodivá, jinak by zkratovala článek. Právě iontová vodivost tvoří významný podíl ve vnitřním odporu článku. Pro potřeby této diplomové práce zde bude diskutováno především o polymerních membránách. Vodivost pro ionty a nevodivost pro elektrony nejsou jediné požadavky na membránu. Je třeba mít chemicky stabilní materiál, který je ve vodě nerozpustný a nereaguje chemicky ani s vodíkem ani s kyslíkem, nebo s jinou ze složek atmosféry. Také musí ustát zvýšení teploty a agresivní elektrochemické prostředí. Navzdory tomu je běžné, že k chodu membrány je zapotřebí molekul vody a dostatečného zvlhčení membrány. Příkladem může být často používaná (použitá i



Obrázek 3: Nahoře chemické schéma molekuly Nafionu, dole ilustrace struktury membrány s vodním iontově vodivým kanálem

v této práci) membrána Nafion® NR-212. Je složena z kopolymeru s funkční skupinou zakončenou SO_3H^+ s chemickým vzorcem uvedeným nahoře na obrázku 3. Zmíněný konec je hydrofilní na rozdíl od zbytku molekuly, který je hydrofobní [5]. Tato vlastnost nutí molekuly k přeskupení do hydrofilních kanálů, které jsou ilustrovány na obrázku 3 dole. Jelikož se voda vyrábí chemickou reakcí nebo je dodávána v podobě vlhkosti v přiváděných plynech, tak je v blízkosti membrány dostatek vody na nasycení hydrofilních částí membrány. Bez nasycení by nebylo možné správné předávání H^+ a membrána by přestala vodit. Bez vody není v prostředí bohatém na SO_3H^+ dostatečně efektivní transport H^+ iontů pomocí vozidlového mechanismu (z angličtiny *vehicle mechanism*) nebo Grothussova mechanismu, což zapříčiní nízkou iontovou vodivost membrány.

1.2. Termodynamika a kinetika palivových článků

Společnost ještě stále využívá jako většinové médium při získávání energie teplo. Je klíčovým prostředníkem převodu ze zásobního materiálu na užitečný výkon. Jsou však alternativní cesty, jak získat výkon přímější cestou. Právě ve vodíkových palivových člancích se převádí chemická energie na elektrický výkon bezprostředně. Teplo zde hraje pouze vedlejší roli, a ne prostředníka jako například v Carnotově cyklu. V palivovém článku za ustáleného tlaku a objemu je rozdíl Gibbsovy volné energie definován Gibbsova-Helmoltzovou rovnicí:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

kde ΔH je rozdíl entalpie, T je termodynamická teplota a ΔS je rozdíl entropie. Z rozdílu Gibbsovy volné energie lze určit reverzibilní napětí článku pomocí vztahu:

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (2)$$

kde n je počet přenesených molů elektronů a F je Faradayova konstanta. Pro reakce odehrávající se ve vodíkovém palivovém článku ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{W} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$, kde W je práce, Q je teplo) vychází $\Delta G = 238 \text{ kJ/mol}$, a proto je napětí článku $E_{rev} = 1,23 \text{ V}$ [6]. Níže bude popsáno, jakým způsobem probíhají procesy na katalyzátoru a jak ovlivňují výstupní výkon článku. Článek je funkčně rozdělen na dvě poloviny. Z podstaty elektrochemického systému jsou to anoda a katoda. Anoda je definována

jako elektroda, na níž probíhá proces oxidace [7]. Čili reaktanty na anodě přicházejí o elektron ze své struktury a elektron je poté odveden přes elektrickou zátěž na katodu. Na katodě se naopak odehrává redukční reakce. Vodíkový palivový článek převádí chemickou energii ze zprostředkované reakce vodíku přivedeného na anodu s kyslíkem na katodě. Proces je sice bez zprostředkování teplem, ale stále bude podléhat ztrátám způsobeným sekundární výrobou tepla a zvýšením entropie z druhého termodynamického zákona. Z hlediska termodynamiky je vhodné zmínit spojení teoretického pohledu a měřených elektrochemických výsledků, z pravidla uváděných v napětí a proudu. Základem tohoto spojení je rovnost určující přenesený náboj

$$Q_c = nF. \quad (3)$$

Z předešlého vztahu lze odvodit výraz pro proud závislý na spotřebě paliva v v mol/s:

$$i = \frac{Q_c}{t} = nFv, \quad (4)$$

kde t je čas. Tato forma výpočtu nedává detailnější náhled na problematiku dopředných a zpětných chemických reakcí. Na chemické procesy nelze nahlížet pouze jako definitivně dopředné a nevratné procesy. Vratnost reakcí je vidět v Buttler-Volmerově rovnici, která má tvar

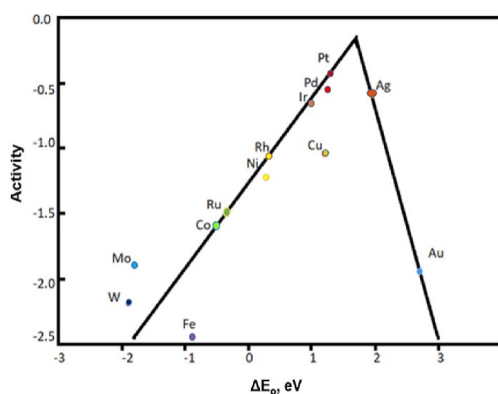
$$i = i_0 \left(c_r^{ref} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - c_p^{ref} e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right), \quad (5)$$

kde i_0 je referenční proud ($i_0 = e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$, E_{act} aktivační energie procesu, R plynová konstanta a T je teplota). c_r^{ref} / c_p^{ref} představuje referenční koncentrace reaktantů pro přímou a zpětnou reakci, α je koeficient transportu náboje (typicky 0,5) a η je hodnota přepětí ($\eta = E - E_{ekv}$, kde E je standardní napětí a E_{ekv} rovnovážné napětí) [8]. V závorce vystupují dva členy. První ($c_r^{ref} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$) je člen pro dopřednou chemickou reakci a druhý ($-c_p^{ref} e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}}$) je pro reakci zpětnou. Obě reakce se odehrávají zároveň a je jen otázkou rovnováhy, který proces a o kolik bude převažovat. Za zmínku stojí závislost na teplotě, která exponenciálně ovlivňuje rychlost reakcí, a tudíž i

výsledný proud. Pro vyšší proudovou zátěž lze Butler-Volmerovu rovnici redukovat (díky zanedbání zpětné reakce) do tvaru Tafelovy rovnice určující velikost přepětí:

$$\eta = \pm A \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right), \quad (6)$$

kde A je Tafelova směrnice.



Obrázek 4: Vulkánový graf pro anodový katalyzátor [8]

Anodový katalyzátor

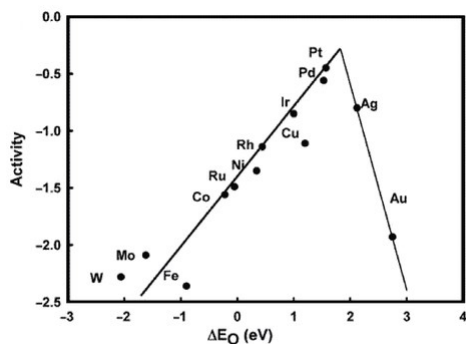
Jak bylo zmíněno, materiál použitý na anodě by měl katalyzovat oxidační reakci vodíku (HOR). Případně se na něm může odehrávat i zpětná reakce evoluce vodíku (HER). Ale v kontextu palivového článku se typicky jedná o rozklad molekul vodíku (tedy HOR) až na protony a elektrony. Rozklad molekuly lze rozdělit na několik kroků: Tafelovu,

Heyrovského a Volmerovu reakci [9]. Tyto reakce lze urychlit snížením aktivační energie reakce. Faktorem tohoto procesu je síla vazby atomu vodíku s katalyzátorem. Čím silnější, tím snadněji se molekula rozpadne. Je v tom ale také omezení. Pokud se atom vodíku naváže na povrch příliš silně tak, že nebude dostačující termální energie na to, aby desorboval, tak se funkce katalyzátoru omezí. Povrch se pasivuje atomy vodíku a ionizovaný vodík se nedostane na katodu. Pro snadnou orientaci v aktivitě katalyzátoru se uvádí takzvaný vulkánový graf (viz. obrázek 4). V takovém grafu jsou vyneseny aktivity jednotlivých katalyzátorů v závislosti na vazebné energii. Aktivita s rostoucí energií stoupá, to odpovídá představě silnější vazby. Dosahuje maxima mezi 1 a 2 eV a opět klesá. Po překročení vrcholu jsou již reaktanty příliš silně vázány na povrch a zpomalují chod palivového článku. Jak lze vidět z vulkánového grafu pro HOR/HER, pouze několik kovů je vhodnými katalyzátory jako Pt, Pd, Rh a Ir vykazujícími vysokou aktivitu [10]. Z katalyzátorů složených z jednoho kovu má nejvyšší aktivitu platina. To je důvod, proč je platina primární volbou pro anodové katalyzátory pro palivové články. Na platině v kyselém prostředí lze reakce zapsat následujícím způsobem:

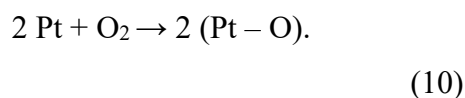


kde (Pt-H) značí vodíkový atom adsorbovaný na atomu platiny. V závislosti na struktuře katalyzátoru a reakčních podmínkách se odehrává buď Tafelova, nebo Heyrovského reakce nebo obě zároveň [11]. Pro tyto reakce platina významně snižuje aktivační energii oxidace vodíku a způsobuje velmi nízké přepětí během chodu palivového článku. Navíc reakční rychlost na anodě je o několik řádů větší než na katodě. To umožňuje výrobu článků s ultra nízkým obsahem platiny při zachování vysokého výkonu takového článku [12]. Avšak pro praktické aplikace použití čistě platinových katalyzátorů je zde úskalí. Kvůli specifické reakci, kterou se vodík adsorbuje na povrch, je tento proces choulostivý. Energie adsorpce vodíku na platinovém povrchu je přibližně 72,1 kJ/mol (0,74 eV) v plynné fázi a 50 kJ/mol (0,52 eV) v kapalně fázi [13]. Tato adsorpční energie je nízká v porovnání s jinými molekulami jako například NH_x, CO, SH_x, a další [14]. Právě tyto molekuly se váží silně s povrchem platiny i v nízké koncentraci smíchané s vodíkem. Proto tyto molekuly mohou pasivovat aktivní povrch. Tento fenomén je známý jako otrava katalyzátoru a dramaticky snižuje výkon palivového článku. Otrava je významnější na anodě (i v případě, že katodový katalyzátor je založen na platině), protože na anodě je nízký elektrochemický potenciál. Tento potenciál je pod elektrochemickým potenciálem desorpce jedů [15, 16].

Katodový katalyzátor



Na katodě palivového článku probíhá reakce redukce kyslíku (ORR), která začíná rozkladem molekul kyslíku:



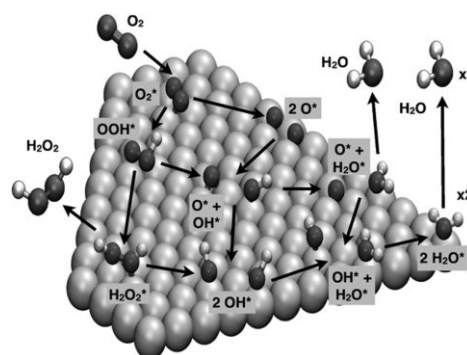
Obrázek 5: Vulkánový graf aktivity katalyzátoru pro ORR v závislosti na vazebné energii.

Takto adsorbovaný kyslík poté reaguje s protony procházejícími přes membránu z anody a elektrony z vnějšího obvodu a vytváří vodu jako jediný produkt:



Elektrochemický potenciál této reakce činí $E_0 = 1,23 \text{ V}$ [6]. Rovnice 10 a 11 jsou pouze ilustrační pro představu o nejjednodušších procesech ORR. Reakce mohou probíhat mnoha různými způsoby, některé z nich jsou zobrazeny na obrázku 6 [17]. Všechny procesy mají však společnou nízkou reakční rychlost, a tak je potřeba dostatečné množství vhodného katalyzátoru. Z pohledu na vulkánový graf na obrázku 5 vyplývá, že vhodné kovy pro katodový katalyzátor jsou Pt [18], Pd [19], Ag [20] a tak dále. Nejaktivnější z nich je však opět platina. Reakce z rovnice 10 je v porovnání s rovnicemi 7, 8 a 9 řádově pomalejší, a proto je na katodovém katalyzátoru potřeba mnohem více platiny. Díky vysokému standardnímu elektrochemickému potenciálu není nutné přivádět čistý kyslík jako palivo pro katodu.

Platina na katodě netrpí otravou přidanými látkami, protože většina z nich desorbuje na elektrochemickém potenciálu 0,6 V a méně [15, 16, 21]. Na katodový katalyzátor tak dokonce lze přivádět plyn z ovzduší. Zrovna tak lze vytvořit palivové články s otevřenou katodou. Na katalyzátoru se vytváří velké množství vody z reakce v rovnici 11. Toto množství může být dostatečné ke zvlhčení membrány a udržení chodu palivového článku. Pro maximální výkon je však vhodné přivádět plyny na anodu i katodu se zvýšenou vlhkostí. Voda na katodě může paradoxně i škodit. Příliš vysoké množství vody s nedostatečným odvodem způsobuje zavadnění katalyzátoru. V takové situaci může být zhoršený přístup reaktantů na katalyzátor a výsledkem je snížení výkonu palivového článku.



Obrázek 6: Schematická reprezentace různých procesů ORR [17].

1.3. Vliv CO na katalyzátor

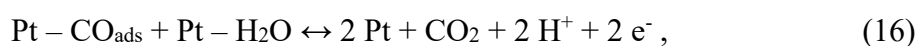
Přestože výroba vodíku pro palivové články je slibným řešením budoucí krize fosilních paliv, je v současné době ekonomicky nevýhodná. Především v porovnání s parní reformací zemního plynu, která je až 3x levnější. Parní reformace metanu:



následovaná druhou reakcí CO s párou



je schopna generovat obrovské množství vodíku. Tento vodík však obsahuje CO (<100ppm) a CO₂. Přímé použití takového paliva je pro vodíkové technologie téměř nemožné. Současně komerčně nejrozšířenější katalyzátory jsou složeny z platiny na různých podpurných strukturách. Zde však nastává problém, protože molekula CO je vysoce reaktivní ve vztahu k platině (1 ppm CO v palivu dokáže adsorpci pokrýt až 90 % povrchu platiny). Molekuly CO reagují s platinovým povrchem následujícím způsobem:



[22, 23]. Také se liší způsobem jak se CO váže na platinu. Jedna z možností je



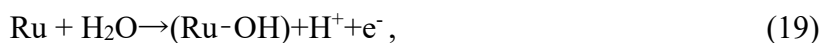
kdy se molekula oxidu uhelnatého váže v pozici *on top*. Druhou možností je pozice *bridge*:

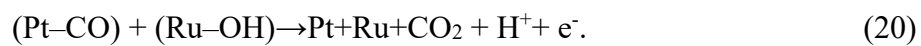


[23]. Dále se CO může vázat dokonce až na 3 atomy platiny. Tyto pozice se liší v adsorpčních energiích. Vazba CO s jedním atomem platiny v pozici *on top* má adsorpční energii -1,39 eV, *bridge* – 1,27 eV a molekula vázaná na tři atomy platiny - 1,18 eV [24]. To, v jaké pozici se molekula CO adsorbuje na povrch, záleží na povrchové koncentraci CO. Při nízké je preferovaná trojvazná pozice *bridge* a při zvyšující se koncentraci postupně přechází na dvojvaznou pozici *bridge* a následně na *on top* [25].

Protože dochází k silné vazbě CO na platinu a obsazení aktivní plochy platiny, je potřeba získaný vodík zbavit příměsí, a to až na úroveň <0,2 ppm CO (míra čistoty paliva je udána normou ISO 14687 (2019)). Palivo se čistí několika možnými způsoby, jako je elektrochemické filtrování [26], membránová filtrace [27], kryogenní destilace [28]. Tento požadavek tvoří velmi striktní nárok na použitý vodík. Například při použití vodíku o čistotě pouze 99,9 % namísto 99,999 % by se mohlo ušetřit až 30 % ceny paliva. Právě proto by snížení nároků na čistotu paliva mohlo výrazně přispět k rozvoji komerčních aplikací vodíkové technologie. Důvodem není pouze snížení ceny paliva, ale značně by se tím zkrátila doba cyklu výroby vodíku.

Jak bylo řečeno výše, i malá koncentrace CO ve vodíku může v praktických aplikacích výrazně zhoršit výkon palivového článku. Důvodem je i používaná recirkulace paliva z anody. Při připuštění recirkulovaného paliva zpět na anodu se zvyšuje koncentrace CO úbytkem H₂ [29]. Navíc se CO může tvořit na anodě z CO₂ zpětnou parní reformací, které difundovalo z katody. Z tohoto důvodu je potřeba klást na čistotu paliva ještě větší nároky nebo se vzdát jeho části. Takzvaná *otrava* katalyzátoru je v dnešních katalyzátorech s ultra nízkým obsahem platiny ještě výraznější [30]. Mnoho technologií bylo vyvinuto ke zmírnění otravy katalyzátoru jako například připouštění kyslíku do paliva [31], slitiny [21], kontrola tvaru částic katalyzátoru [15], core-shell struktury [32] a podobně. Bylo zjištěno, že katalyzátory ze slitin založených na platině jako Pt-Ru, Pt-Pd, Pt-Rh, Pt-Mo a Pt-Ir mají na místě anodového katalyzátoru pozitivní vliv na toleranci CO v palivu. Velkou pozornost přitahuje Pt-Ru díky své zvýšené toleranci k CO [15, 21, 32, 33]. Platina má přirozeně strukturu kubickou plošně centrovanou (FCC), kdežto ruthenium krystalizuje ve struktuře hexagonální (HCP) [34]. Z toho vyplývá, že vytvořením slitiny bude ovlivněna elektronová struktura katalyzátoru v porovnání s čistými kovy. Proto přidání ruthenia do katalyzátoru založeném na platině může změnit vazebnou energii Pt-CO a ovlivnit tak rychlost desorpce CO. To však není jediný známý efekt ruthenia. Na katalyzátorech Pt-Ru dochází k bifunkčnímu mechanismu, kdy ruthenium produkuje adsorbované molekuly OH. Tyto molekuly dále reagují s adsorbovaným CO na povrchu a vytváří tak CO₂, které je mnohem slaběji vázáno na platinové atomy. Popsaný proces lze vyjádřit následujícími rovnicemi:

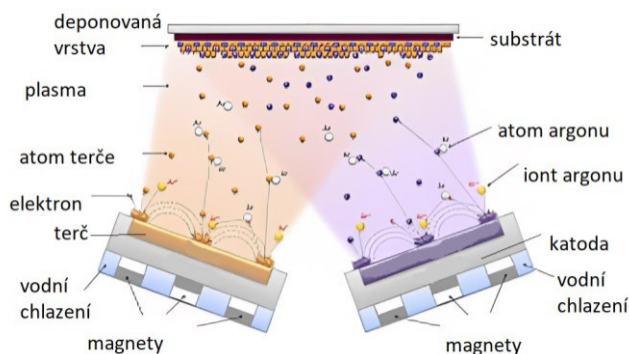




Cílem této práce je odhalit konkrétní význam těchto reakcí a zastoupení v procesu fungování katalyzátoru. Hlubší pochopení této problematiky by mělo přinést možnost vývoje odolného katalyzátoru vůči otravě CO s nízkým obsahem platiny a vysokým celkovým výkonem.

2. Použité metody

2.1. Magnetronové naprašování



Obrázek 7: Schéma magnetronového naprašování z dvou hlavic zároveň [35].

Základní metodou použitou k přípravě měřených vzorků je magnetronová depozice. Tato metoda spočívá ve vyražení atomů terče dopadajícími ionty. Zdrojem iontů je plazma. To se zažehne výbojem v důsledku přiloženého napětí na terč proti zbytku aparatury. Takto by však byl výtěžek minimální, pro tuto metodu je zásadní magnetické pole. Siločáry elektro-magnetického pole jsou nastaveny nad terčem tak, aby se v něm rychle pohybující elektrony stáčely a udržovaly se v blízkosti terče. Tyto elektrony ionizují další molekuly plynu v aparatuře. Tímto efektem se výrazně zvyšuje účinnost a výtěžek v porovnání s diodovým naprašováním, které používá pouze elektrické pole. Napětí na terči urychluje ionty a ty mají poté dostatečnou energii na vyražení materiálu z terče. Atomy a částice z terče putují do otevřeného poloprostoru nad terčem a deponují se na povrchy v okolí, protože mají po vyražení nízkou energii. Názorný schematicky naznačený proces je na obrázku 7. Tento proces se řídí několika parametry. Tlak v aparatuře je naprosto zásadní. Je potřeba dosáhnout zápalu primárního výboje. Průrazné napětí silně závisí na tlaku a typu plynu v aparatuře. Druhým důležitým parametrem atmosféry v aparatuře je její složení. Pokud se má na vzorku vytvořit vrstva materiálu stejného jako je terč, je potřeba použít pouze inertní plyny. Běžně se používá například argon. Kdyby se použil reaktivní plyn, jedná se o reaktivní naprašování. Atomy plynu mohou reagovat s atomy terče a tvořit nový materiál. Příkladem reaktivního naprašování v této práci je depozice CeO_2 v atmosféře O_2 . Materiál terče je CeO_2 , avšak při depozici se mění jeho stechiometrie. Po přidání kyslíkové atmosféry se na vzorek deponuje opět CeO_2 . Dalším parametrem depozice je výkon přiložený na magnetronovou hlavici. Jde o napětí urychlující ionty a proud, který se tvoří ionizací

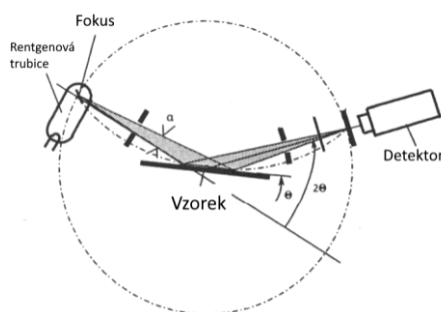


Obrázek 8: Fotografie dvou magnetronových hlavic při depozici.

a dopadem na terč. Výkon určuje množství deponovaného materiálu za čas. Z toho vyplývá, že základním parametrem depozice je depoziční čas. Lze předpokládat, že pro nízké výkony jde o stálý tok materiálu z terče. To dává možnost kalibrace množství deponovaného materiálu pomocí času depozice. Výše popsaná teorie platí pro stejnosměrné napájení (DC mód). Existuje ale i možnost hlavic napájet střídavým napětím (RF mód). V tahovém případě jsou k terči střídavě přitahovány ionty a elektrony. To, že jsou k terči přitahovány i elektrony, může přinášet výhodu. V DC módu se napětí přikládá přímo na terč. V RF módu lze na elektrodu položit víceméně jakýkoliv terč, i z nevodivého materiálu, a deponovat z něj. Pokud by byl použit stejnosměrný režim, docházelo by k jeho nabíjení. V režimu střídavého proudu se povrchový náboj kompenzuje a je tak možné deponovat i polovodiče či izolanty. Příklad z této práce je opět terč CeO_2 , protože jde o izolant.

Nespornou výhodou magnetronové depozice je možnost simultánního naprašování. Protože se jedná o depozici po jednotlivých atomech, je možné například ze dvou kovových terčů deponovat jejich slitinu. Jelikož se jedná o dvě různé hlavice, lze tvořit slitiny různého složení přiložením různých výkonů během stejného času depozice. Depozice ze dvou hlavic ve stejný čas je znázorněna na obrázku 8.

2.2. XRD

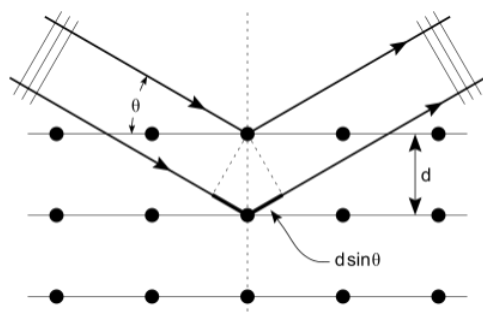


Obrázek 9: Schematický náčrt aparatury XRD.

Rentgenová difrakce je technika studování vlastností krystalové struktury materiálů. Monochromatické rentgenové paprsky interagují se vzorkem a výsledkem je difraktogram odrážející symetrii a rozměry mřížky krystalu v recipročním prostoru. Schematický náčrt aparatury je na obrázku 9. Měření se provádí pod stejným úhlem jako je úhel dopadu primárního svazku na plochu vzorku. Obvyklým

výstupem měření jsou závislosti intenzity difraktovaného záření na dvojnásobném úhlu dopadu primárního svazku na vzorek. V této závislosti se objevují difrakční maxima odpovídající jednotlivým krystalografickým rovinám. Z výskytu rovin lze určit strukturu a z přesných pozic mřížovou konstantu. K výpočtům se používá Braggův zákon

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (21)$$



Obrázek 10: Ilustrace Braggova zákona. Tečky znázorňují atomovou krystalovou strukturu, na niž dopadají rentgenové paprsky pod úhlem θ . [29]

kde n je celé číslo, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezivinná vzdálenost a θ je úhel dopadu záření. Právě v proměnné d je ukryta možnost identifikovat strukturu vzorku. Ilustrace úlohy je na obrázku 10. Mezivinnou vzdálenost lze určit z Millerových indexů a mřížové konstanty jako

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (22)$$

kde h , k a l jsou Millerovy indexy krystalografické roviny a a je mřížová konstanta. Spektrum XRD obsahuje píky na určitých hodnotách 2θ . V této práci bylo známo složení vzorků, a proto lze vzorky porovnat se známými spektry platiny a ruthenia. Tímto způsobem lze odhadnout, jaké krystalografické roviny vzorek obsahuje a poté podle přesné pozice píků dopočítat mezivinnou vzdálenost. Ve spektru se vyskytuje ještě další užitečná informace a to sice velikost krystalových zrn v polykrystalickém vzorku (někdy také označována jako hrubost). Ta se určuje z pološířky píků a popisuje ji Scherrerova rovnice:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (23)$$

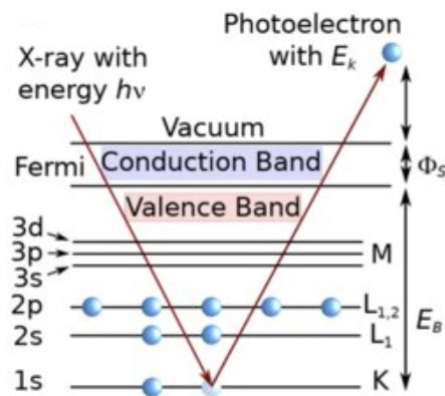
kde τ je střední velikost krystalových zrn, K je bezrozměrný tvarový faktor a typicky se pohybuje blízko hodnoty 0,9 a β je pološířka píků [36–38].

Vzorky měřené v této práci jsou pouze polykrystalické, proto nezáleží na orientaci vzorku a výsledkem je integrace všech orientací. Měření bylo provedeno na

difraktometru Empyrean 2 (Panalytical, Nizozemsko) vybaveném Cu rentgenovou trubicí (vlnová délka $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Data byla zpracována pomocí fitování celého spektra.

2.3. XPS

Technika fotoelektronové rentgenové spektroskopie také používá jako primární zdroj rentgenové záření, ale oproti XRD se nedekuje difraktované záření, ale energie vyražených elektronů. Jde o povrchově senzitivní kvantitativní techniku založenou na fotoelektrickém jevu, který je zjednodušeně naznačen na obrázku 11. Emitované elektrony nesou ve své kinetické energii informaci o



Obrázek 11: Ilustrace fotoefektu v energiovém diagramu. [27]

jejich původní energetické hladině v pevné látce. Pro výpočet energie je zásadní Einsteinův vztah pro energii fotonu $E = h\nu$, kde h je Planckova konstanta a ν frekvence fotonu. Tato relace pak vystupuje ve vztahu pro výpočet kinetické energie vyraženého elektronu

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi, \quad (24)$$

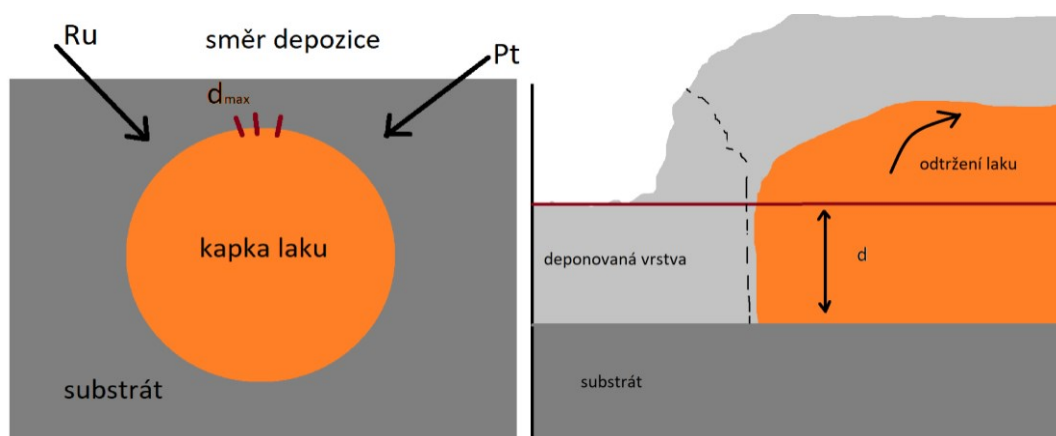
kde E_B je vazebná energie elektronu a Φ je výstupní práce analyzátoru. Proto je možné z měření určit, zda se ve vzorku vyskytuje určitá energetická hladina. Každý prvek má vlastní hodnoty energie jednotlivých orbitalů. Tyto hodnoty jsou poté identifikovány v měřeném spektru a srovnány s referencí nebo tabulkami. Tato metoda je schopna zaznamenat změny v elektronové struktuře vlivem chemického stavu prvku. Informační hloubka závisí na střední volné dráze elektronů v materiálu, ale obvykle se jedná o hloubku přibližně do 10 nm [39, 40].

Měření XPS byla uskutečněna na přístroji EnviroESCA (SPECS Surface Nano Analysis) s monochromatickým zdrojem rentgenového záření Al K α (1486,71 eV). Byl použit hemisférický analyzátor PHOIBOS pracujícím ve vysokém vakuu (10^{-9} mbar). Vzorek byl přichycen uhlíkovou vodivou páskou na nerezový držák. Šířka primárního svazku v místě dopadu byla fokusována na 200 μm . Během měření XPS

byly studovány excitace ve spektru atomárních hladin Pt 4f, Ru 3d, C 1s a O 1s. Bylo měřeno v režimu konstantní průletové energie 20 eV s rozlišením 0,1 eV a letovým časem 0,3 s. Data byla zpracována v programu KolXPD. Pozadí ve všech fitovaných datech bylo Shirleyho typu.

2.4. AFM

Mikroskopie atomárních sil je povrchová metoda používající mechanickou sondu, která má lokalizovaný hrot v blízkosti vzorku. Silovou interakcí hrotu se vzorkem je možné získat snímek povrchu v reálném prostoru. Zařízení může snímat různé druhy silové interakce a pracovat v několika režimech závislých na vzdálenosti hrotu a vzorku. V této práci byl použit bezkontaktní režim snímající pouze pozici hrotu vůči pevné ose za stálé hodnoty silové interakce. V tomto režimu hrot kmitá na vlastní frekvenci, a jakmile se ve spodní úvratí dostane do silové interakce se vzorkem, tak se jeho vlastní frekvence změní, stejně tak amplituda na aktuální frekvenci. Tímto způsobem lze udržovat stálou pozici spodní úvratě hrotu vůči vzorku. Zaznamenáním kompenzované pozice nosníku raménka s hrotem se získá reálný snímek s výškovým profilem vzorku [41].



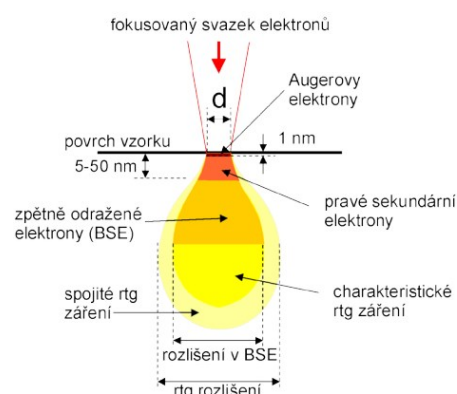
Obrázek 12: Ilustrace měření technikou AFM pro kalibraci tloušťky d deponované vrstvy.

Technika AFM byla v této práci využita ke snímání výšky deponované vrstvy. Proces měření je naznačen na obrázku 12. Na substrát se aplikoval lak. Poté se nadeponovala zkoumaná vrstva podle procedury popsané v kapitole 3.1. a odstraněním laku vznikla hrana mezi deponovanou vrstvou a původním povrchem substrátu.

Měřením výšky schodu se určila tloušťka deponované vrstvy. Měření bylo provedeno na přístroji Bruker Multimode 8 AFM. Měření bylo provedeno za atmosférického tlaku pomocí hrotů SCANASYST-AIR od firmy Bruker s rezonanční frekvencí $f_0 = 70$ kHz. Hrot byl přiblížen ke vzorku a následně se snímalo v bezkontaktním režimu na vlastní frekvenci hrotu. Ke snímání pozice hrotu byla použita čtyř-segmentová dioda a laserová stopa odrážející se od hrotu. Po obvodu stopy po kapce laku se hodnoty lišily, a proto byl vzat průměr z alespoň tří největších hodnot. Rozdíly ve výšce schodu jsou způsobeny směrovou depozicí pod úhlem na plochu vzorku. Za kapkou laku tak vznikl zastíněný prostor, kde se nadeponovalo méně materiálu, než by se deponovalo na rovný povrch.

2.5. SEM

Skenovací elektronová mikroskopie se zakládá na interakci svazku elektronů s pevnou látkou. Elektrony reagují s látkou mnoha způsoby, ale SEM využívá především zpětně odražené primární elektrony a sekundární elektrony. Průřez interakcí je na obrázku 13 [42]. Zpětně odražené elektrony (BSE) mají energii primárního svazku elektronů a jsou



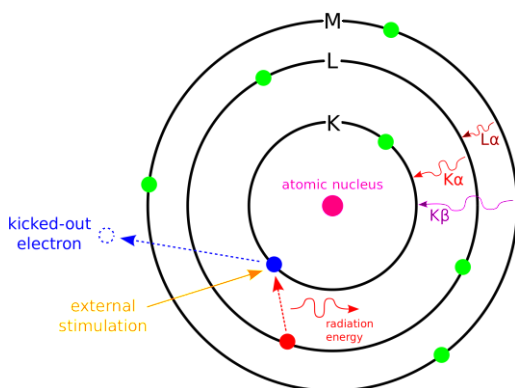
snímány detektorem v ose svazku. Tyto elektrony vykazují kontrast způsobený

rozdílným nábojem jader prvků. Zobrazení povrchu vzorku pomocí BSE je tedy dáno chemickým kontrastem. Sekundární elektrony (SE) jsou výsledkem neelastické interakce primárních elektronů se vzorkem. Jsou tedy povrchově senzitivní díky své malé energii (do 50 eV) a střední volné dráze sekundárních elektronů v látce. Hlavní kontrast obrazu snímaného v modu SE je způsoben topografií vzorku. Uplatňuje se zde také takzvaný hranový efekt, při němž z daného místa uniká více elektronů z místa např. díky sklonu povrchu či velmi malému rozměru pozorovaného objektu.

Snímky SEM byly pořízeny na mikroskopu MIRA3 TESCAN. Tlak měření byl přibližně v řádu 10^{-2} Pa a energie primárního elektronového svazku byla 30 keV. Při

těchto podmínkách je teoretické největší rozlišení udávané výrobcem 1 nm. [43]. Vzory byly přichyceny uhlíkovou páskou na nerezový držák vzorků umístěný v otočném stolku, kam lze rozložit až sedm takových držáků. Bylo tak možné porovnat několik vzorků za stejných podmínek. Další parametry, při kterých byl povrch vzorků zobrazován, jsou uvedeny u jednotlivých snímků.

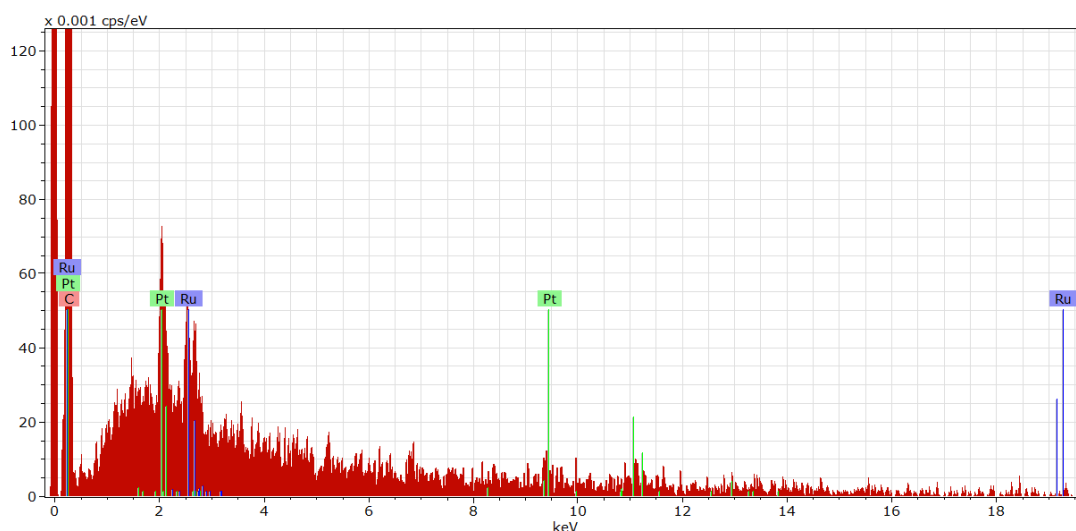
2.6. EDX



Obrázek 14: Ilustrace elektronové struktury atomu v situaci vyzáření charakteristického rentgenového záření.

Energiově disperzní rentgenová spektroskopie je metoda používaná k určení prvkového složení vzorku. Jak již bylo popsáno výše, každý prvek má unikátní elektronovou strukturu. Metoda se zakládá na principu vyzáření fotonu při přechodu elektronu na nižší energetickou hladinu. Jde o využití jiné části interakce elektronů s látkou než v případě SEM, a to sice charakteristického rentgenového záření, jak lze vidět na obrázku 13. Tento přechod je

podněten vyražením jednoho z elektronů hlubší elektronové struktury atomu. Takový systém je nestabilní a relaxuje zaplněním vakance sestoupením elektronů z vyšších hladin. Při přechodech se přebytečná energie emituje v podobě fotonu. Schematicky je tento proces ilustrován na obrázku 14 [44]. Na tomto obrázku jsou naznačeny vysvětlivky pro typické pojmenování přechodů jako například $K\alpha$. Díky diskrétní struktuře elektronových hladin má i spektrum fotonů píky na odpovídajících energiích. Tímto způsobem lze určit prvkové složení materiálu.



Obrázek 15: Závislost intenzity detekovaného záření na energii z měření EDX. V grafu jsou vyznačené charakteristické pozice píků Pt, Ru a C. Vzorek je Pt50Ru50.

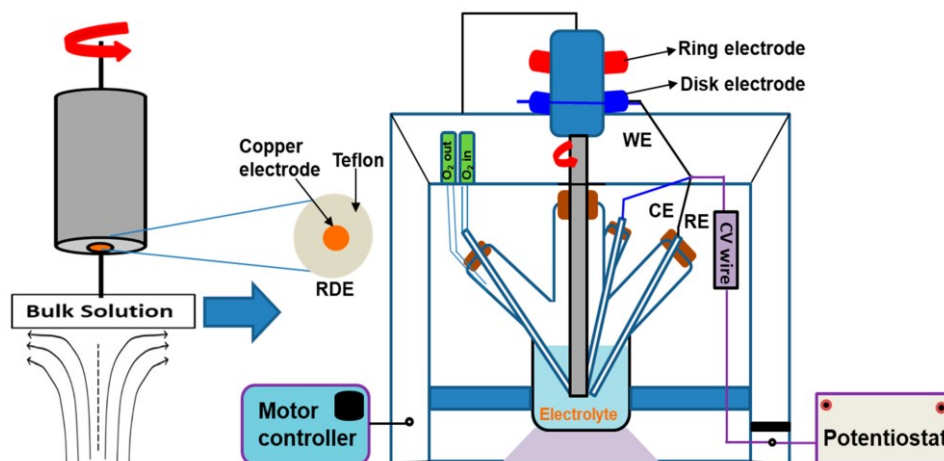
Výsledné spektrum je závislost intenzity na energii záření. Ve spektru jsou tak píky, které odpovídají jednotlivým přechodům. Ze znalosti referenčních hodnot jednotlivých prvků, které obsahuje program Bruker EDS ESPRIT na zpracování spekter, lze určit prvkové složení. V grafu na obrázku 15 je pro ilustraci výsledek z měření EDX na vzorku Pt50Ru50 s vyznačenými energiemi pro jednotlivé prvky včetně relativní četnosti. Jednotlivé píky mají pro každý prvek pevně danou relativní intenzitu a pozici, protože se jedná o nevalenční elektronové orbitály, tak se jejich poměr v rámci rozlišení přístroje nemění. Určením relativní intenzity mezi prvky se určuje zastoupení prvků ve vzorku. V grafu na obrázku 15 jsou vidět jak píky typické pro charakteristické záření, tak i pozadí ze spojitého záření naznačeného na obrázku 13.

K charakterizaci vzorku pomocí metody EDX byl použit mikroskop MIRA3 TESCAN se skenujícím elektronovým svazkem o energii 30 keV vybavený detektorem Bruker QUANTAX. Vzorky byly, stejně jako v případě pozorování SEM, přichyceny uhlíkovou páskou na nerezový držák vzorků umístěný v otočném stolku na více vzorků.

Skenující svazek zároveň dává možnost vytvoření prvkových map. Typická informační hloubka je v tomto případě přibližně 2 μm a obdobné je i laterální rozlišení EDX. Pro prvkové mapování připravených slitin, například submonovrstev ruthenia na platině, takovéto rozlišení nebylo dostatečné a informační hloubka byla příliš velká. Proto uvedená analýza u našich vzorků nebyla provedena.

2.7. RDE

Technika rotující diskové elektrody se používá ke studiu elektrochemických vlastností katalytických vrstev. Tato metoda využívá tříelektrodové konfigurace k měření napětí na vzorku vůči referenční elektrodě (RE) a proudu vůči čítací elektrodě (CE). Schéma přístroje s rozložením elektrod je vpravo na obrázku 16. Tento způsob měření umožňuje přesné měření obou veličin. Pracovní elektrodu tvoří vzorek na rotační ose. Pohybem této osy se elektrolyt rozmíchává. Dochází k tomu kvůli nenulové viskozitě elektrolytu, a tak roztočený povrch roztáčí blízké molekuly a ty jsou odnášeny odstředivou silou do roviny kolmé na osu rotace. Tak se k elektrodě dostává elektrolyt s reaktanty a odlévají se ze vzorku produkty reakcí. Tento efekt je naznačen vlevo na obrázku 16.

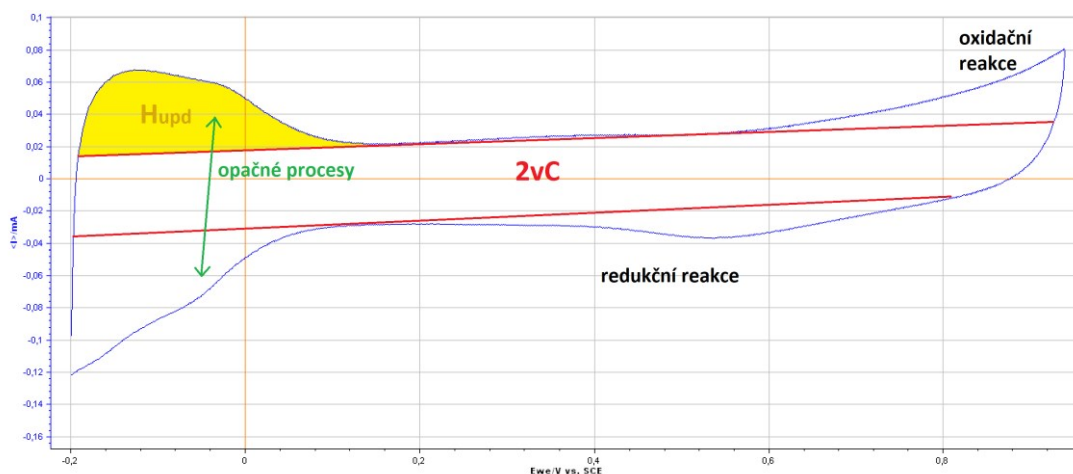


Obrázek 16: Vlevo detail na rotující elektrodě s vyznačenými proudočarami, vpravo je schematické znázornění aparatury pro RDE [45].

RDE s elektrochemickou celou může měřit v mnoha režimech řízených potenciostatem. Hlavní režimy použité v této práci jsou chronoampermetrie a cyklická voltametrie. Chronoampermetrie je měření, kdy se nastaví stálé napětí mezi vzorkem a referenční elektrodou a měří se proud na čítací elektrodě. Cyklická voltametrie skenuje v nastaveném rozsahu napětí a měří při tom proud. Výsledná křivka ukazuje například kapacitu dvojvrstvy a oxidační a redukční reakce, jak je naznačeno na obrázku 17. Každému ději odpovídá určité množství přeneseného náboje a hodnota napětí. Náboj lze přepočítat na plochu pomocí vzorce

$$S_a = \frac{Q}{n \cdot 0,21 \text{ mC/cm}^2} [\text{cm}^2], \quad (25)$$

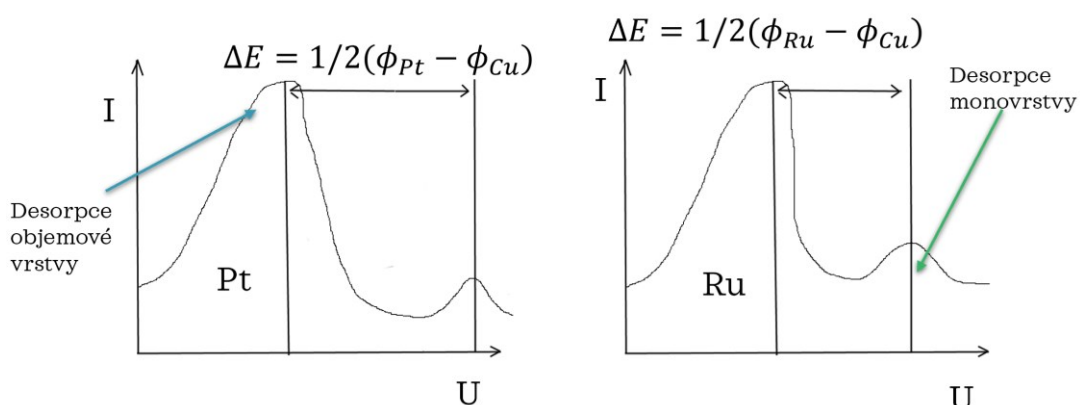
kde hodnota $0,21 \text{ mC/cm}^2$ odpovídá náboji na čtvereční centimetr pro ionty na povrchu platiny náhodně deponované, n je stupeň ionizace [6, 46]. Pro vodík je $n=1$, pro Cu $n=2$ a pro použité ruthenium pro elektrochemickou depozici dokonce $n=3$. Integrace náboje byla prováděna v programu EC- lab. Pro výpočet aktivní plochy pomocí H_{upd} byla použita oblast vyznačená na obrázku 17. Jde o oblast, na které se oxiduje vodík na povrchu. Je jím pokryté maximum povrchu, protože v předchozím cyklu bylo nastavené napětí dostatečně nízké na adsorpci vodíku. Dokonce na obrázku 17 je vidět chvost na napětí $-0,2 \text{ V}$ se záporným proudem, kde začíná disociace vody. Na obrázku jsou právě proto takto zvolené hranice v napětí. Na nižším napětí dochází k vylučování vodíku na pracovní elektrodě. Na obrázku je vyznačena i kapacita dvojvrstvy. Kapacita je úměrná ploše přes koeficient v . To je rychlost skenování a uvádí se v mV/s . Přes stejnou konstantu se vypočítá i přenesený náboj z plochy například pro H_{upd} .



Obrázek 17: Závislost proudu na měřeném napětí vůči Ag/Cl referenční elektrodě měřeno v režimu cyklické voltametrie. Měřeno na platinové pracovní elektrodě. V obrázku je červeně vyznačena oblast nabíjení dvojvrstvy, v značí skenovací rychlost (100 mV/s) a C kapacitu. V grafu je vyznačená žlutá oblast pro odečtení plochy pro měření H_{upd} .

Depozice mědi je na rozdíl od CO nebo H možná ve více monovrstvách. Proto může nastat situace, kdy depozice iontů mědi z roztoku do první monovrstvy má dostatečně rozdílnou adsorpční energii, že je rozeznatelná v RDE. Dokonce pro různé substráty by se mělo jednat o jinou energii pro monovrstvu. Adsorpční a desorpční

energie jsou v elektrochemii znázorněny potenciály. Podle práce [33] se dostatečně liší nejen potenciály desorpce pro platínu (ϕ_{Pt}) a ruthenium (ϕ_{Ru}) od potenciálu pro desorpci mědi (ϕ_{Cu}), ale i od sebe navzájem. Ilustrace výsledku měření je na obrázku 18. Proto lze v práci [33] měřit povrch platiny a ruthenia samostatně touto metodou. Pro dosažení jednoznačné integrace plochy je možné vzorek měřit v režimu CA na potenciálu desorpce objemové vrstvy. Poté na povrchu zbyde pouze monovrstva mědi a výsledný proud by měl mít jasnou interpretaci.



Obrázek 18 : Ilustrace závislosti proudu na napětí při skenování napětí v RDE pro měření vzorků platiny a ruthenia v roztoku obsahující ionty mědi.

Depozice ruthenia bude v této práci použita pouze k nanesení určitého množství rutheniových iontů na povrch vzorku a postup bude popsán v podkapitole 3.1. Výpočet potřebného přeneseného náboje byl proveden podle vzorce (25) s hodnotou $n = 3$.

Použitým potenciostatem je SP-300 s přesností měření $1 \mu\text{V}$ na rozsahu 60 mV a přesnost pro měření proudu 760 fA .

2.8. Měření palivových článků

Vlastnosti výsledného palivového článku ukazují celkový výkon palivového článku se započtením všech efektů, se kterými se technologie může v praxi potkat. Proto je důležité články měřit v multifunkční měřicí stanici. Stanice použitá v této práci se skládá z ovládané laboratorní zátěže, řízených přívodů plynů, zvlhčujících systémů a ohřevu článku (fotografie je na obrázku 19). Vše je řízeno počítačem, kde lze nastavit měřicí protokoly. Například se nastavuje několik cyklů zvyšující se zátěže článku (výsledkem je takzvaná polarizační křivka), které mají za účel aktivaci katalyzátorů a membrány. Stanice je také vhodná k zátěžovým testům a testům živostnosti článku.



Obrázek 19: Stanice pro měření palivových článků.

Stanice pro měření palivových článků používá jako elektrody těla článků vyrobených z grafitu s gumovým těsněním vyobrazených na obrázku 1. Aktivní geometrická plocha v takovém článku je 4 cm^2 a jde o plochu ve tvaru čtverce. Články byly složeny ze dvou symetrických těl. Poté do nich bylo vloženo příslušné GDL (na katodově vždy komerční GDL s nanočásticemi Pt/C o množství $0,3 \text{ mg/cm}^2$) a membrána Nafion 212 buď s úpravou nebo v originální podobě. Měření výkonu článku bylo prováděno pomocí laboratorní zátěže Maynuo DC M9711 150 W. Měření probíhalo při pracovní teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Typická zátěž během měření byla 200 mA/cm^2 . Na katodu bylo přiváděno 10 sccm kyslíku s vlhkostí 100 %. Vlhkost plynu pro anodu nebyla sycena a byl přiváděn ze zásobníku. Koncentrace CO v palivu byly připravovány v zařízení na mísení $\text{H}_2 + 1 \text{ \% CO}$ a čistého H_2 . Zátěžové testy byly provedeny za stálé proudové zátěže. Byl střídán po vždy 7 h plyn přiváděný na anodu. Plyny se střídaly mezi čistým vodíkem a palivem ze stanice na mísení otravy.

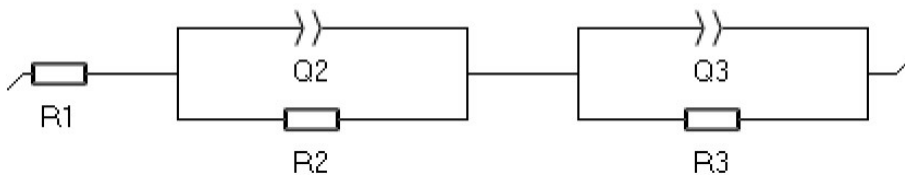
GEIS

V článku za pomoci měřicí stanice a externího potenciostatu (SP-300) byla měřena impedanční spektroskopie technikou GEIS (*Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Jde o techniku, kdy se moduluje sinusový signál na

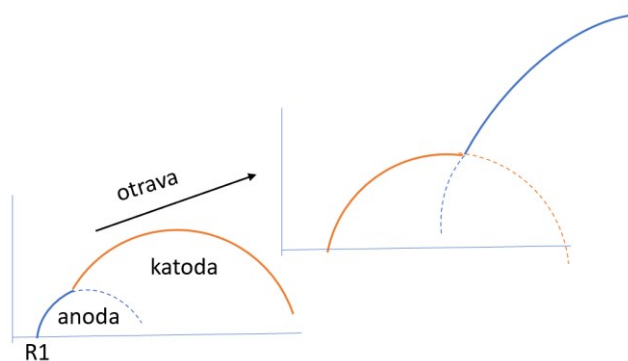
odebíraný proud. Napěťová odezva pak určuje impedanci Z . Impedance se zavádí Ohmovým zákonem

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)}, \quad (26)$$

kde i je okamžitá hodnota proudu a u okamžitá hodnota napětí. Vybuzený signál má fázové zpoždění φ , a tak impedance dostává komplexní rozměr. Právě v komplexním prostoru se vynášejí výsledky takového měření. Graf závislosti záporně vzaté imaginární složky impedance na reálné se nazývá Nyquistův graf. Typicky se v grafu objevují oblouky. V palivovém článku se při měření nejedná o ideální elektronické součástky, a proto se používá prvek s konstantní fází. Značí se Q a je zadán dvěma parametry. Fázovým koeficientem a , který je bezrozměrný. Rozsah hodnoty a je $\langle -1; 1 \rangle$. Přičemž prvek s konstantní fází s $a = -1$ odpovídá indukčnosti, $a = 0$ odpovídá rezistoru a pro $a = 1$ je z prvku kapacita. Parametr nemusí nabývat pouze celočíselných hodnot, a tak nemusí odpovídat ani jednomu ze základních elektronických prvků. Druhým parametrem je jeho absolutní hodnota. Značí se také Q a má jednotky $[\text{Fs}^{-a}]$ [47].



Obrázek 20: Náhradní schéma pro fitování impedanční spektroskopie vodíkového palivového článku.



Obrázek 21: Nyquistův graf pro palivový článek včetně očekávané změny při otravě CO

komponenty a membránu) je 18-21 mΩ. Dále je schéma složeno ze dvou segmentů paralelně zapojených odporů s prvky konstantní fáze. Společně tak reprezentují jevy

Pro interpretaci měření palivového článku se používá náhradní schéma prezentované obrázkem 20. Odpor $R1$ symbolizuje iontový odpor membrány s elektrickým odporem přívodů a těla článku. Typická hodnota pro $R1$ (pro použité

na katalytických vrstvách. Účinný katalyzátor odpovídá nízkému odporu, a se blíží k hodnotě 1 a Q jde do nuly. Typicky se v Nyquistově grafu objeví dva polokruhy symbolicky naznačené na obrázku 21 vlevo. Čím aktivnější katalyzátor, tím je odpovídající polokruh menší. To lze nahlédnout skrze závislost odporu přenosem náboje:

$$R_{ct} = \frac{R_p T}{n F i_0}, [48] \quad (27)$$

kde R_p je plynová konstanta, T je termodynamická teplota, n je přepětí, F Faradayova konstanta a i_0 je hustota výměnného proudu. V této práci bude impedanční spektroskopii pozorován proces otravy anodového katalyzátoru. Proto lze předpokládat, že se snižující plochou katalyzátoru se bude snižovat aktivita a měřený oblouk poroste. Pro fitování bude použita rovnice odpovídající zapojení na obrázku 20:

$$Z(f) = R_1 + \frac{R_2}{R_2 Q_2 (i 2 \pi f)^{a_2 + 1}} + \frac{R_3}{R_3 Q_3 (i 2 \pi f)^{a_3 + 1}}, \quad (28)$$

kde i je imaginární jednotka a f je frekvence měření.

3. Výsledky měření

3.1. Příprava vzorků

V této práci jsou použity vzorky složené převážně z platiny a ruthenia. Hlavní metodou přípravy byla magnetronová depozice. Pro slitiny se jednalo o souběžnou depozici ze dvou terčů čistých kovů po stejný čas. Složení vzorků bylo nastaveno pomocí různých výkonů na hlavicích. Výkony a časy depozice jsou uvedeny v tabulce 1, kde P_{Pt} a P_{Ru} zančí výkony nastavené na hlavicích magnetronu s platinovým a rutheniovým terčem. Vzorky v této práci budou označovány jako Pt100 (čistá kovová platina), Pt75Ru25 (slitina Pt_3Ru), Pt50Ru50 ($PtRu$), Pt20Ru80 ($PtRu_4$), kde čísla u prvků vyjadřují atomární poměr jejich zastoupení kalibrovaný pomocí metody EDX. Složení bylo měřeno s energií primárního svazku 30 keV a hlavním zdrojem informací jsou linie L_α , případně byla data doplněna o oproti pozadí ve spektru výraznější z linií M_α nebo L_α . Koncentrace byla kalibrována v práci [49] a shodovala se s cílovými koncentracemi s maximální odchylkou 3 %. Atomární koncentrace ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce 1 a odpovídající spektra EDX byla měřena v aparatuře po dobu přibližně 20 minut. Vzorky byly kalibrovány na výšku deponované vrstvy 20 nm pomocí měření AFM v bezkontaktním režimu. Další parametry depozice lze nalézt v tabulce 2.

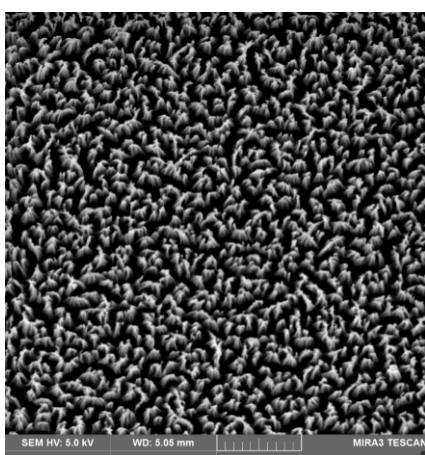
Tabulka 1: Parametry výkonu a času magnetronové depozice slitin platiny a ruthenia [49].

Vzorek	P_{Pt} [W]	P_{Ru} [W]	t [min]	at. konc. Pt [%]	at. konc. Ru [%]
Pt100	40	0	5,00	100	0
Pt75Ru25	23	17	10,00	76	24
Pt50Ru50	13	27	9,50	53	47
Pt20Ru80	10	55	4,35	18	82
Ru100	0	40	7,50	0	100

Tabulka 2: Parametry vnitřního uskupení a podmínek v komoře pro magnetronové naprašování.

Parametr	Hodnota	Jednotky
Počáteční tlak	5×10^{-5}	Pa
Tok Ar	10	sccm
Pracovní tlak	0,5	Pa
Vzdálenost vzorek – terč	10	cm

Vzorky pro měření RDE byly naprašovány na elektrodu ze skleného uhlíku (dále bude používáno GCE). Povrch elektrody byl před každým použitím čištěn brusným roztokem s částicemi oxidu stříbra o velikosti 5 μm a poté 0,05 μm . Geometrický povrch elektrody byl 0,2 cm^2 . Magnetronem deponované slitiny, jak je ukázáno v následujících kapitolách 3.3-3.7, vykazují zvýšenou toleranci vůči CO. Efekt popsáný v rovnicích (19) a (20) se odehrává na atomech ruthenia, proto byl navíc zhotoven vzorek elektrochemicky deponovaného ruthenia na platinovou elektrodu pro odhalení zastoupení těchto reakcí. Konkrétně byla nejdříve magnetronem připravena 20 nm vrstva platiny a poté dopováno Ru pomocí Ru(III)Cl_3 rozpuštěném v 0,5 M roztoku kyseliny sírové následně: Na elektrodu bylo přiloženo napětí 0 V vs RHE v režimu chronoampermetrie. Bylo nadeponováno 196 μC iontů ruthenia z roztoku. Hodnota 196 μC byla odhadnuta jako o 10 % více ruthenia, než by bylo potřeba na pokrytí poloviny povrchu elektrody, a to následujícím způsobem: Povrch platinové



Obrázek 21: Snímek SEM membrány Nafion 212 upravené leptáním plazmou.

elektrody byl změřen metodou desorpce vodíku (teorie je ověřena pro platinový katalyzátor [49, 50]) před depozicí Ru jako 0,56 cm^2 . Proto by dle vztahu (25) na zakrytí poloviny plochy bylo potřeba 177 μC , ale bylo započteno o 10 % více pro případ, že by se ruthenium mělo tendenci uskupovat do vícevrstvých ostrůvků. Oprávněnost nadhodnocení vyplývá z výsledků v podkapitole 3.5. Tento vzorek bude v práci označován jako Ru@Pt.

Vzorky pro měření v palivovém článku byly naprašovány na membránu upravenou metodou leptání membrány [52]. Byla použita membrána Nafion™ NR-212 a upravena magnetronovou depozicí oxidu ceru za definovaných podmínek uvedených v tabulce 3. Membrána byla leptána z důvodů zvětšení plochy, na kterou lze deponovat katalyzátor, a její snímek zaznamenaný technikou SEM je na obrázku 22. Měřítka je uvedeno na obrázku a urychlovací napětí primárního svazku bylo 5 kV. Takto nízké urychlovací napětí bylo zvoleno kvůli rychlé degradaci a nabíjení membrány.

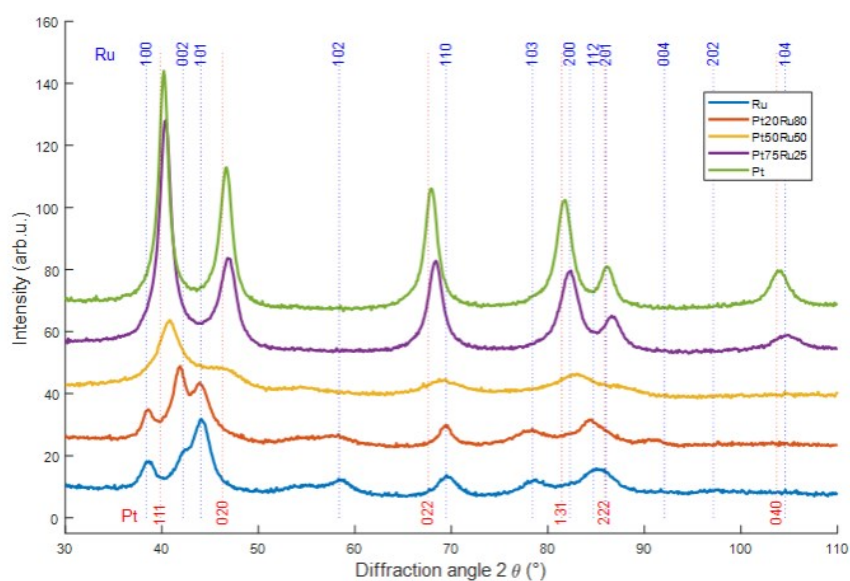
Tabulka 3: Parametry pro leptání membrány.

Parametr	Hodnota	Jednotky
Modifikovaný povrch	4	cm ²
Tok Ar	15	sccm
Tok O ₂ (1. minuta)	20	sccm
Tok O ₂	0,16	sccm
Vzdálenost vzorek – terč	15	cm
Pracovní tlak	0,5	Pa
Výkon naprašování (RF)	65	W
Čas naprašování	10	min

3.2. XRD

Vzorky slitin byly podrobeny měření rentgenové difrakce. Vzorky byly připraveny magnetronovou depozicí s parametry podle tabulky 1 na křemíkový substrát. Vzorky Ru100, Pt20Ru80 a Pt50Ru50 byly naprašeny ve vrstvě 20 nm, avšak vzorky Pt75Ru25 a Pt100 byly v tloušťce 40 nm. Výsledky z měření jsou v grafu 1. V grafu jsou uvedeny závislosti intenzity difrakčních píků na difrakčním úhlu. Pozice píků určuje krystalografické směry obsažené ve vzorku. Pro přehlednost jsou v grafu vyneseny modře pozice píků HCP struktury, která odpovídá čistému rutheniu a červeně pozice pro FCC strukturu platiny. Vzorek Pt100 (označený jako Pt) je zde brán především jako referenční vzorek, k němuž se budou vztahovat vyhodnocení dalších závislostí. Stejně tak Ru100 (označený jako Ru) je brán jako reference. Vzorek

Pt75Ru25 se od Pt100 liší posunem do vyšších difrakčních úhlů, což značí zmenšení mřížové konstanty relativně k platíně. Tento výsledek je vyčíslen v tabulce 4. Vzorek Pt50Ru50 má píky mezi úhly odpovídajícími FCC a HCP. Tento vzorek lze očekávat jako s nejvíce deformovanou strukturou a pravděpodobně lze očekávat největší změnu v elektronové struktuře slitiny v porovnání s čistými kovy. Vzorek Pt20Ru80 již vykazuje spíše strukturu HCP, ale stále ještě není identická s referenčním Ru100, což je nejlépe vidět v okolí difrakčního maxima (002) Ru.



Graf 1: Měřené difraktogramy slitin metodou XRD. V grafu jsou vyznačeny pozice pro FCC strukturu platiny (červené přerušované čáry) a HCP ruthenia (modré přerušované čáry). Vzorky Pt, Pt75Ru25 a Pt50Ru50 vykazují FCC strukturu, zatímco Ru a Pt20Ru80 HCP.

Data z grafu 1 byla fitována a výsledky jsou v tabulce 4. V tabulce jsou uvedeny mřížové parametry a s chybou σ_a získané pomocí rovnic (21) a (22), pokud by se slitina nacházela ve fázi FCC nebo HCP. Tabulka obsahuje i hodnoty hrubosti

zrn získaných ze vztahu (23). Hrubosti zrn jsou pro slitiny a ruthenium velmi podobné okolo hodnoty 1,2 nm, ale vzorek čisté platiny má hrubost 2,14 nm.

Tabulka 4: Fitované parametry z grafu 1. V tabulce jsou obsaženy mřížové parametry odpovídající FCC nebo HCP struktuře.

Fáze	FCC (Pt)		HCP (Ru)		τ [nm]
	a [Å]	σ _a [Å]	a [Å]	σ _a [Å]	
Vzorek	a [Å]	σ _a [Å]	a [Å]	σ _a [Å]	τ [nm]
Ru	-	-	2.7342	0.0005	1,25
Pt20Ru80	3.8486	0.0016	2.7298	0.0010	1,16
Pt50Ru50	3.8753	0.0018	-	-	1,16
Pt75Ru25	3.9007	0.0005	-	-	1,25
Pt	3.9240	0.0003	-	-	2,14

3.3. XPS

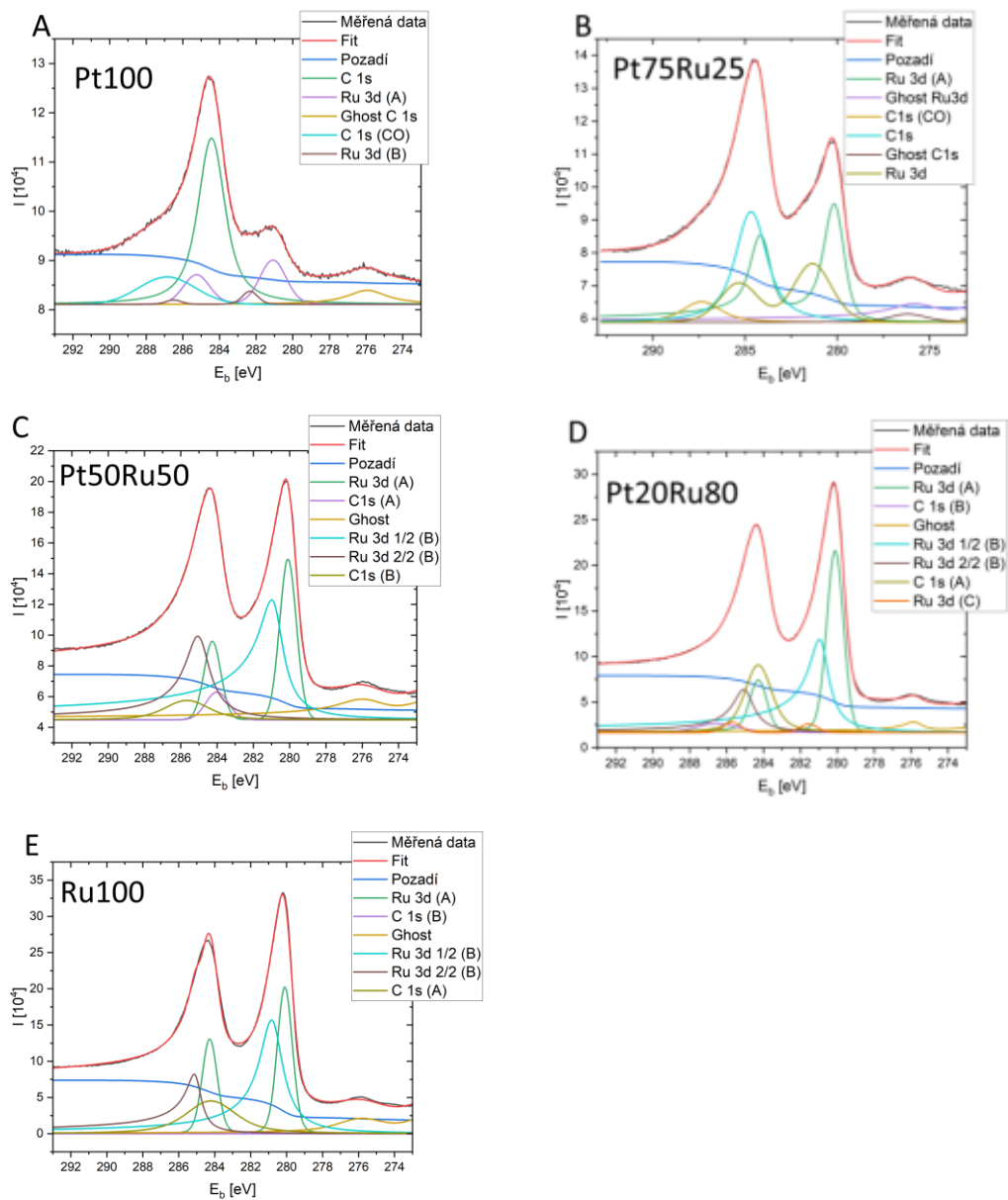
Fotoelektronovou rentgenovskou spektroskopií byla měřena série vzorků od čisté platiny po čisté ruthenium připravených výše popsanou metodou naprašování na křemíkové substráty. Byly pozorovány oblasti energií odpovídající spektrům Pt 4f [53], Ru 3d [54–56] a O 1s [57]. V oblasti dubletu ruthenia se také nachází píky C 1s [58]. Tento uhlík se běžně vyskytuje na vzorcích připravených ex situ. Podobně je tomu i u kyslíku, kdy se spektrum O 1s překrývá se spektrem Pt 4p [59]. Data byla zpracována v programu KolXPD (Kolibrík.net, Česká republika) a grafy byly vyneseny v programu OriginLab. Vzorky byly měřeny ve vysokém vakuu s pomocí Mg Kα rentgenového zdroje a hemisférického analyzátoru. Tento rentgenový zdroj má hlavní linii záření při 1253,64 eV a druhou posunutou o 8,5 eV do vyšších energií s intenzitou přibližně 10 % hlavní linie. Proto se budou v grafech objevovat i píky označené jako *ghost*. Tyto píky jsou fitované jako kopie hlavních píků posunuté o 8,5 eV a s nižší intenzitou. Spektra byla kompenzována na nabíjení posunutím Fermiho meze na 0 eV. Posun byl nalezen lineární regresí hranice valenčního pásu a odečtením energie, na níž byl fit v polovině výšky měřeného píku valenčního pásu. Spektra v grafech 2-4 jsou naměřena pro vzorky tak, jak byly založeny do vakua (nijak nečištěné). K fitování všech dat bylo použito Shirleyho pozadí. Graf 2 obsahuje grafy A-E se spektry C 1s a Ru 3d. V grafu 2 A je pozoruhodné, že jsou zde píky

odpovídající rutheniu (fit 281,1 eV, literatura: kovový stav 280,2 eV, oxidovaný stav 280,7 eV [56]), i když se jedná o čistě platinový vzorek. Malé množství ruthenia se mohlo dostat okolo clony při magnetronové depozici, protože vzorky byly postupně prášeny na posuvné platformě. Metoda XPS je velmi povrchově citlivá, proto i malé množství ruthenia na povrchu vidět touto metodou. Už v měření Pt100 jsou patrné dva stavy ruthenia, a to zmíněný dublet na pozici 281,1 eV a dublet při vazebné energii 282,3 eV s mezivzdáleností píků 4,17 eV a poměrem 1,5. Minimální množství stavů, které dokázaly dostatečně vyplnit zbytek spektra v měřené oblasti je 2 a jsou přiřazeny na základě [58] uhlíku v základním stavu vázanému na povrch (měřeno 284,4 eV) a uhlíku ve vazbě CO (měřeno 286,8 eV). Pro fit C 1s byl použit pík typu Voigt. Tento rozbor sloužil jako reference pro ostatní data. Stejně tak posloužil graf 2 E, na kterém je měření čistého ruthenia. Podle [56] je pro oxidované stavy potřeba použít místo dubletu Doniach Suinijich (DS dublet) dva DS singlety, protože sekundární pík Ru 3d 3/2 je nižší a širší než pro kovový stav. Kovový stav tohoto vzorku leží na energii 280,1 eV a oxidovaný na 280,8 eV, což odpovídá literatuře [56]. V dalších grafech B-D se posouvaly pozice stavů od jedné reference k druhé. Pouze v grafu 2 D (Pt20Ru80) bylo potřeba přidat ještě jeden stav ruthenia jako tomu bylo u vzorku Pt100.

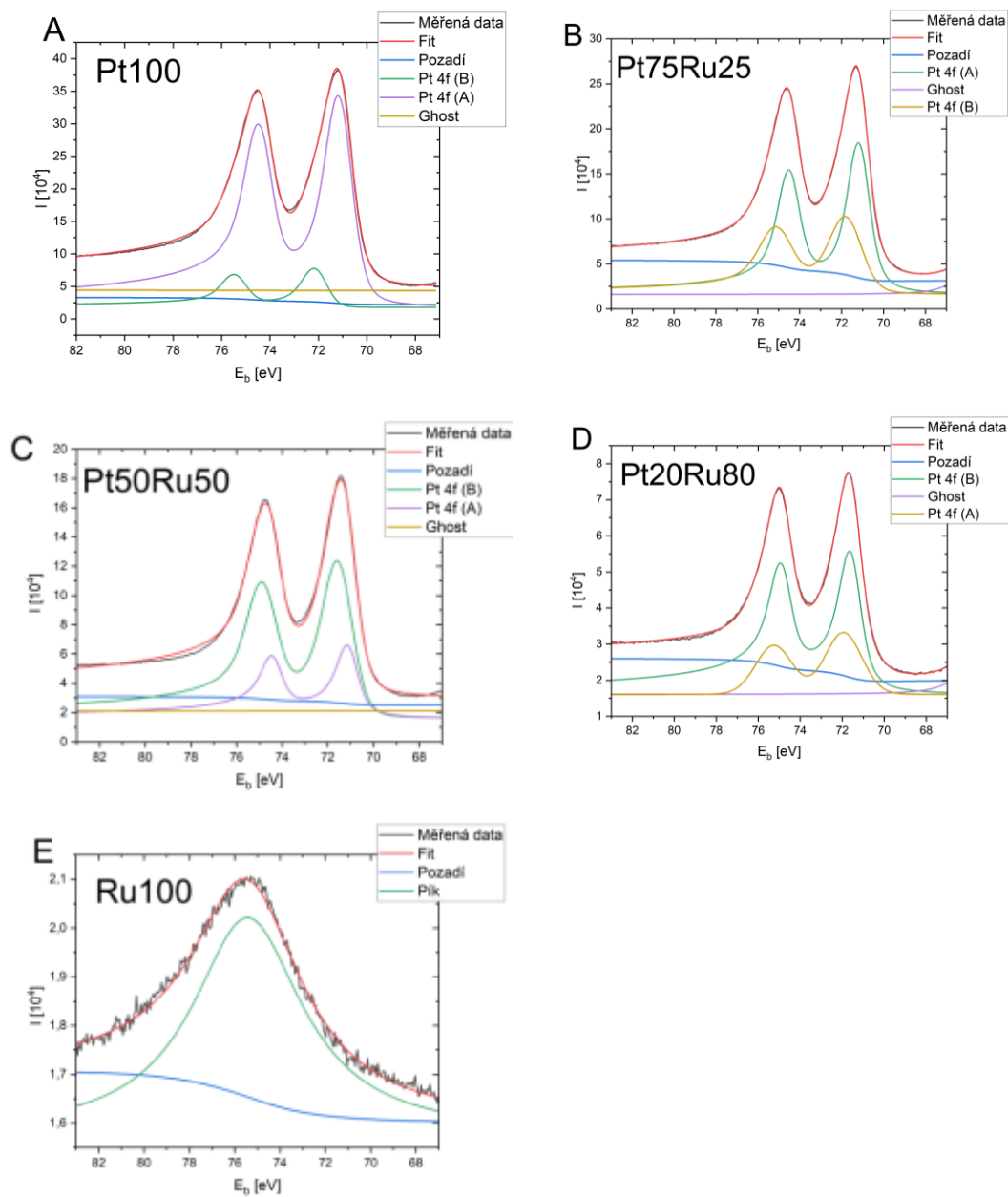
Další rozbor XPS dat je v grafech 3 A-E, kde jsou vynesena data z oblasti Pt 4f (67 - 82 eV). Minimální počet stavů, kterými bylo možné dostatečně vyplnit měřené hodnoty jsou 2. Byly použity DS dublety. V grafu 3 A pro vzorek Pt100 je dominantní pík na pozici 71,1 eV. Dle [60] by se měl pík nacházet v kovovém stavu na energii 71,1 eV, což se shoduje. Dále by oxid platiny PtO měl být na energii 74,0 eV, v tomto experimentu se však nachází na energii 72,1 eV. Spektrum Pt 4f pro vzorek Pt75Ru25 v grafu 3 B má hlavní pík na energii 71,1 eV a minoritní na 71,7 eV. Vzorek Pt50Ru50 (graf 3 C) má naopak minoritní stav na 71,1 eV a majoritní na energii 71,4 eV. Spektrum Pt 4f vzorku Pt20Ru80 (graf 3 D) již neobsahuje pík na pozici kovové platiny, ale obsahuje dublety na pozicích 71,5 eV a 71,9 eV. Graf 3 D pro vzorek Ru100 je po uvážení škály hodnot intenzity zcela zanedbatelný.

Obdobné výsledky přináší grafy 4 A-E. V nich se vyskytuje oblast O 1s a Pt 4p (512 - 537 eV). Kyslík i platina se vyskytují zřejmě v několika stavech a s ubývajícím množstvím deponované platiny ubývá i intenzita píků platiny. Fitování Pt 4p bylo provedeno použitím poměru plochy stavů 4p_{1/2} a 4p_{3/2} jako 1:2 [61]. Pro majoritnější

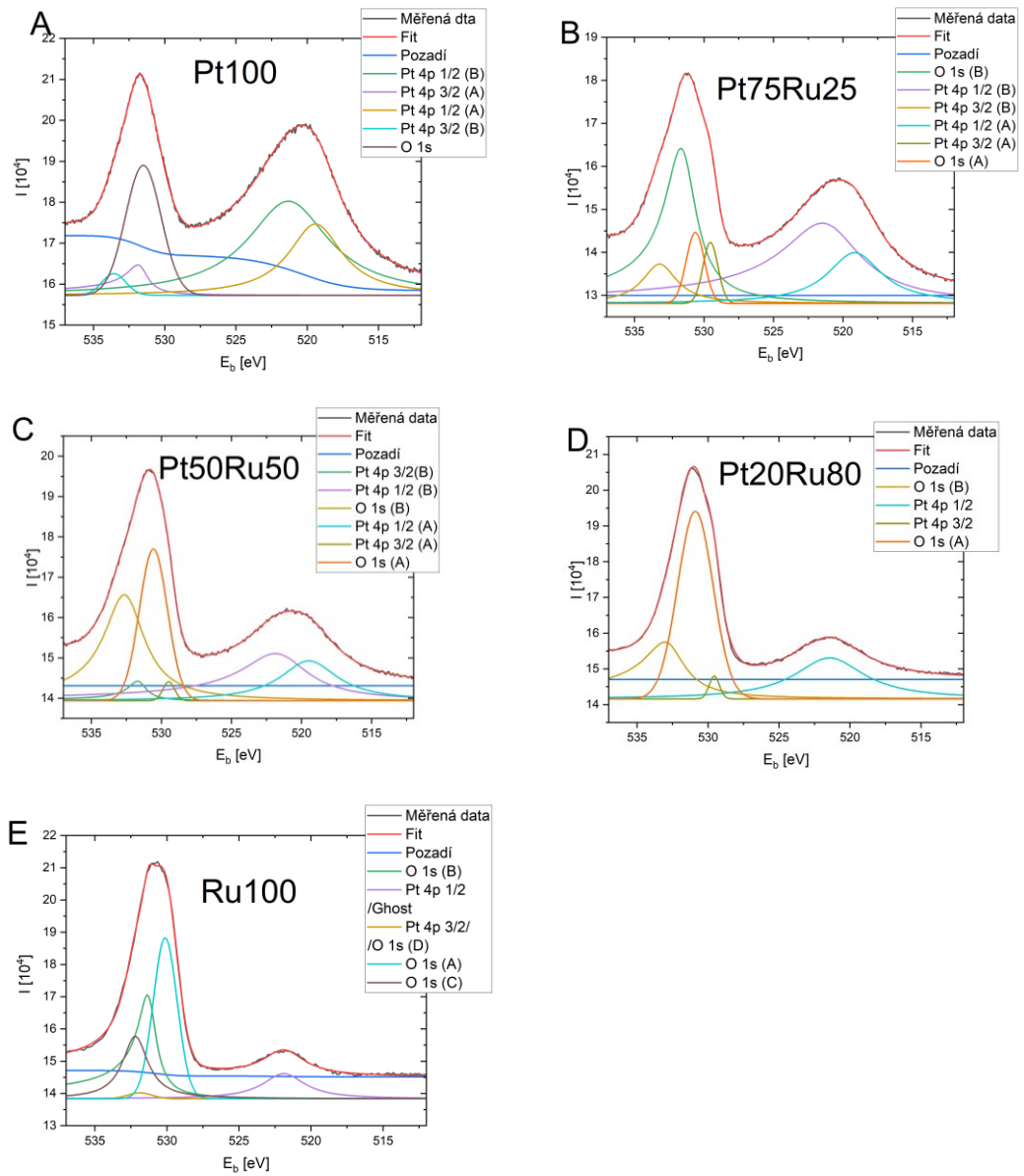
dublet byl použit k nalezení vzdálenosti mezi stavy (vyšlo 10,4 eV) a tyto parametry byly použity pro minoritní dublet. Do oblasti okolo 531 eV byly poté podle potřeby vloženy symetrické (Voigt) píky pro stavy O 1s. Počet stavů byl minimalizován, dokud graf reziduí nezačal vykazovat chybějící pík. Stavy kyslíku na povrchu se velmi mění podle kombinace kontaminantů a substrátu [57]. Stavy oxidů kovů se pohybují v mezi 529 – 530 eV, uhličitany kovů 531,5 – 532 eV a na stejné oblasti se vyskytuje CO. Také hydroxyly se mohou nacházet v okolí 533 eV [57] (například by mohly odpovídat píky u vzorků Pt50Ru50 a Pt20Ru80 označené jako O 1s (B)). Proto možná nebude možné identifikovat konkrétní stavy. Zajímavá informace může plynout z počtu stavů potřebných pro fit. Na čisté platině fitu vyhovuje už i pouze jeden stav. Po přidání ruthenia se objevuje více stavů, až na čistém rutheniu se vyskytují 3 stavy. Konkrétně u tohoto grafu 4 E je patrný malý pík na místě Pt 4p. Proto je tak i označen v grafu. Jeho pozice je však vzdálena 8,4 eV od nejintenzivnějšího píku, takže by se mělo jednat o *ghost* pík zapříčiněný zdrojem rentgenového záření. Tento efekt přináší zhoršení jednoznačnosti výsledků měření v oblasti O 1s + Pt 4p.



Graf 2: Spektra XPS Ru 3d a C 1s vynesena v závislosti na vazebné energii měřená pro vzorky Pt100 (A), Pt75Ru25 (B), Pt50Ru50 (C), Pt20Ru80 (D) a Ru100 (E).



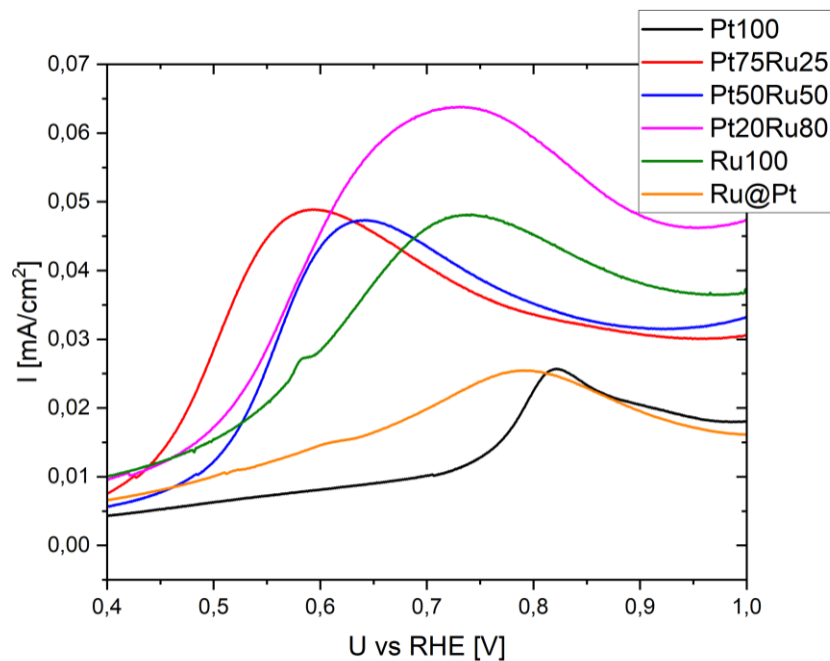
Graf 3: Spektra XPS Pt 4f vynesena v závislosti na vazebné energii měřena pro vzorky Pt100 (A), Pt75Ru25 (B), Pt50Ru50 (C), Pt20Ru80 (D) a Ru100 (E).



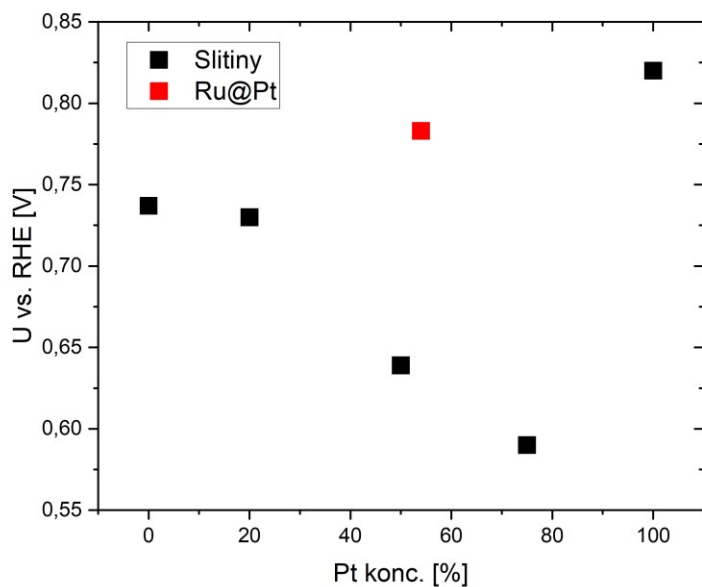
Graf 4: Spektra XPS O 1s v závislosti na vazebné energii měřená pro vzorky Pt100 (A), Pt75Ru25 (B), Pt50Ru50 (C), Pt20Ru80 (D) a Ru100 (E).

3.4. Desorpce CO

Tento typ měření se prováděl v aparatuře RDE v 0,1M roztoku kyseliny chloristé. Vzorky byly umístěny na rotační ose o rychlosti otáčení 1200 rpm v roztoku syceném N₂. Nejdříve byly vzorky čištěny měřením cyklické voltametrie, dokud se výsledky neustálily. Poté bylo provedeno měření chronoampermetrie na nastaveném potenciálu 0 V vs RHE. Roztok byl postupně sycen čistým N₂, H₂, dokud se proud neustálil a následně H₂ s obsahem 1 % CO opět, dokud se proud neustálil na 0 mA s výchytkou v rámci desítek nA. Na závěr byl roztok nasycen N₂ a po 10 minutách se změnil režim měření na cyklickou voltametrii se skenovací rychlostí 20 mV/s. V prvním cyklu je potřeba začít skenovat z 0 V do vyšších napětí, protože v prvním cyklu desorbuje prakticky veškeré CO vlivem napětí. To, na jakém napětí bude maximum desorpce by mohlo odpovídat vazebné energii molekuly CO na atomy katalyzátoru, pokud by byl hlavní mechanismus desorpce přímý bez dalších reaktantů. Tedy čím nižší potenciál desorpce, tím nižší bude potřebná energie pro desorpci CO. Měření je vyneseno v grafu 5 v závislosti proudu na napětí a pro přehledné porovnání dat byla odečtena napětí vrcholů desorpce a vynesena do grafu 6. V tomto grafu jsou barevně odlišené slitiny deponované magnetronem a elektrochemicky deponované ruthenium na platinový substrát. V grafu 6 je vidět, že nejnižší potenciál desorpce je na vzorku Pt75Ru25. Naopak nejvyšší potenciál vykazuje vzorek čisté platiny (Pt100). Vzorek Ru@Pt má nižší potenciál než Pt100, avšak má výrazně vyšší potenciál, než Pt50Ru50. Umístění Ru@Pt v hodnotě koncentrace platiny bude diskutováno v další kapitole.



Graf 5: Závislost proudu na napětí pro elektrochemickou desorpci CO. V grafu je vynesena oblast desorpce CO. Vzorky byly satureovány molekulami CO v roztoku syceném H₂ s obsahem 1 % CO a linie pochází z prvního skenu po saturaci v roztoku syceném N₂.

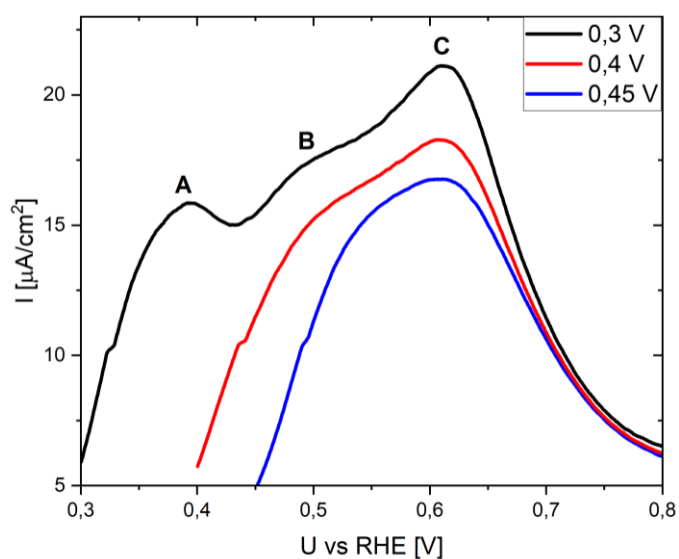


Graf 6: Závislost hodnoty napětí maxima píků desorpce CO. Hodnoty byly odečteny z grafu 8. Graf obsahuje černé body, které odpovídají hodnotám pro slitiny

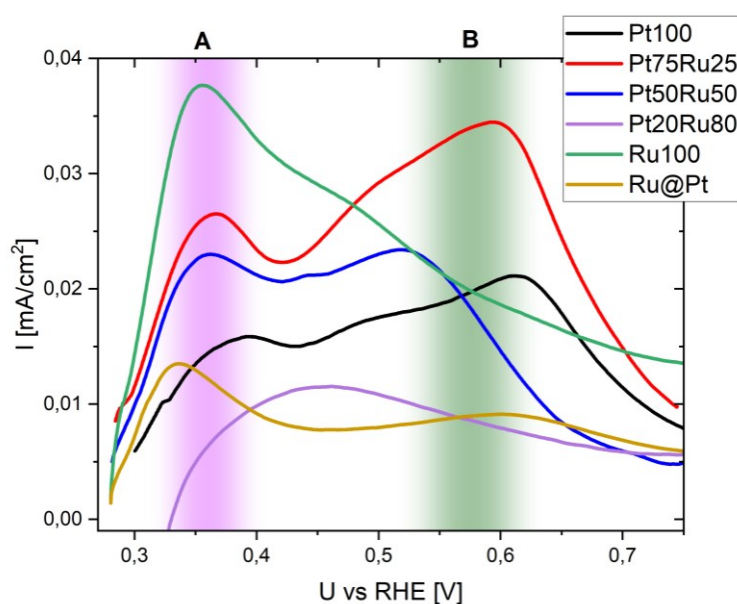
deponované magnetronem. Červený bod odpovídá měření elektrochemicky deponovaného ruthenia na platinový substrát označován jako Ru@Pt.

3.5. Elektrochemická depozice Cu a H

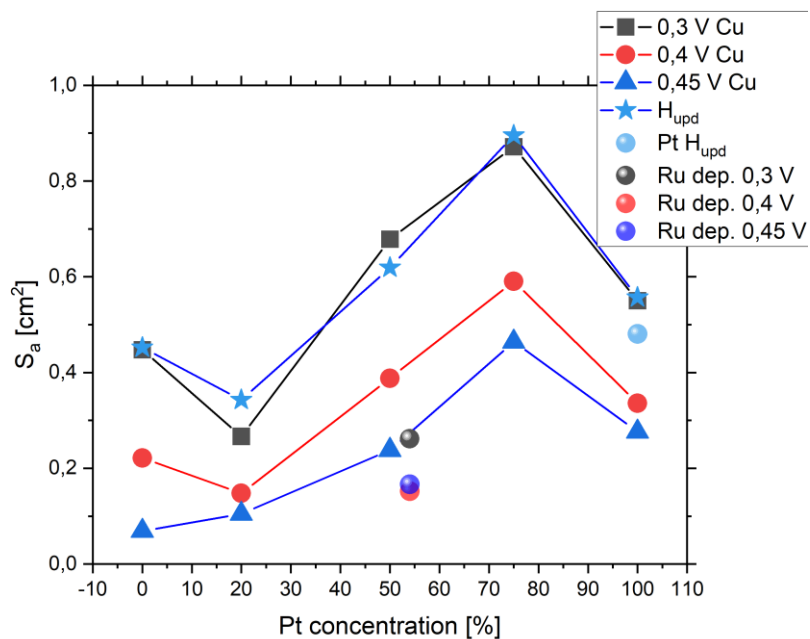
Tato metoda spočívá v elektrochemickém měření přeneseného náboje při desorpci mědi. V takovém procesu je potřeba rozlišit měď, která se deponovala jako první monovrstva a na ní rostoucí měď v objemové podobě krystalu. Objemové atomy mědi jsou slaběji vázané a uvolňují se do roztoku při napětí přibližně 0,15 – 0,25 V [62]. Na vyšším potenciálu se uvolňuje poslední monovrstva Cu vázaná na katalyzátor. Vzorky byly měřeny v 0,5M roztoku kyseliny sírové. První proběhl proces čištění cyklickou voltametrií a to až do ustálení výsledků (přibližně 30 cyklů při rychlosti 100 mV/s). Poté bylo do roztoku přidáno 2 mM CuSO₄. V tomto roztoku byla postupně na každém vzorku měřena nejprve chronoampermetrie podobu 10 minut. Nastavené napětí se shodovalo s napětím, na kterém začínal první sken cyklické voltametrie ihned po skončení chronoampermetrie. Hodnoty napětí byly postupně 0,3 V, 0,4 V a 0,45 V. Tyto hodnoty a následné zpracování dat bylo čerpáno z práce [33]. Výsledky měření na platinovém katalyzátoru jsou vyneseny v grafu 7. V grafu jsou uvedeny závislosti pro tři různé hodnoty napětí drženého ve zmíněné chronoampermetrii. V grafu je u závislostí pro 0,3 V uvedeno označení vrcholů písmeny A, B a C pro následnou diskusi.



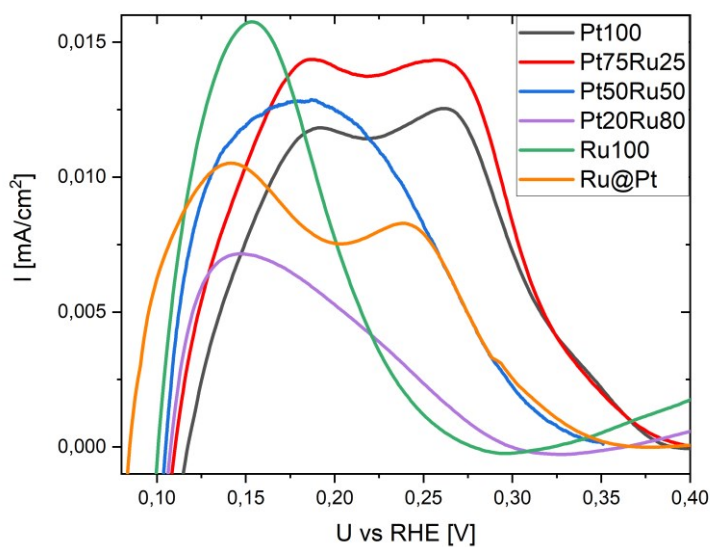
Graf 7: Závislost proudu na napětí pro desorpci monovrstvy mědi ze vzorku Pt100. V grafu jsou vyneseny tři závislosti pro různá napětí použitá v předcházející chronoampermetrii (10 minut).



Graf 8: Závislost proudu na napětí pro desorpci monovrstvy mědi z různých vzorků po předchozí chronoampermetrii na hodnotě napětí 0,3 V (10 minut).



Graf 9: Závislost plochy určené z různých měření v závislosti na koncentraci platiny ve vzorku. Měření označená jako 0,X V Cu odpovídají měření elektrochemické depozice Cu, H_{upd} je z měření plochy pomocí desorpce vodíku a body bez spojnice jsou měřeny na vzorku Ru@Pt.

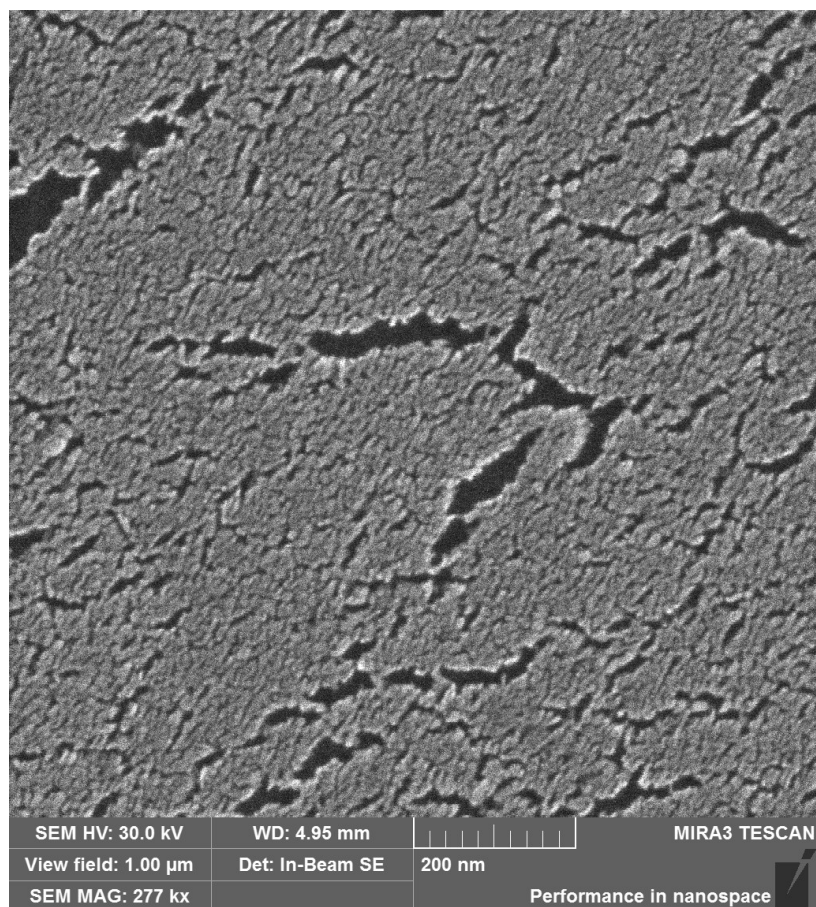


Graf 10: Měření závislosti proudu na napětí různých vzorků pro určení plochy pomocí desorpce vodíku vlivem napětí. Od hodnot proudu je odečteno pozadí způsobené nabíjením dvojvrstvy.

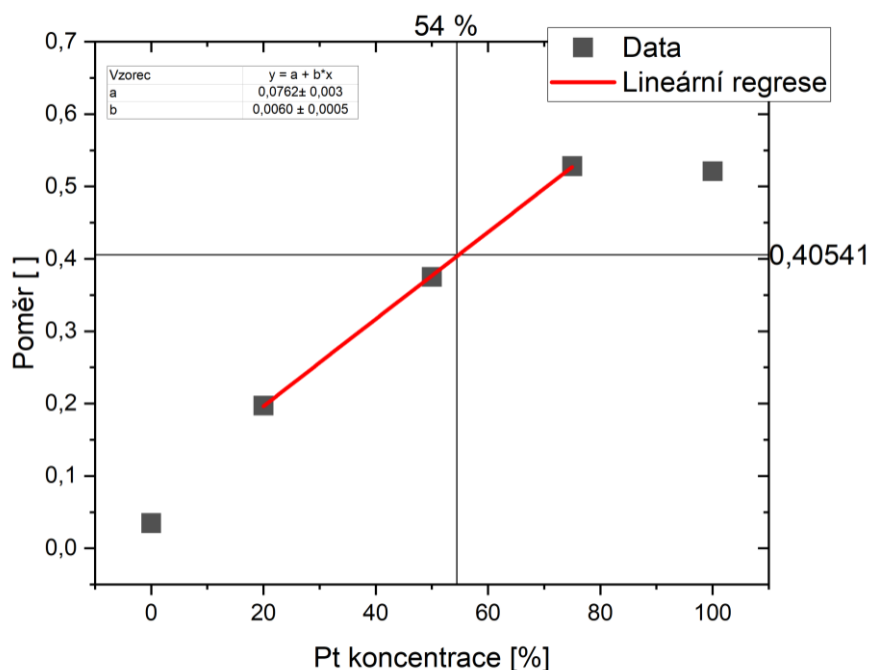
V grafu 8 jsou jako příklad vyneseny závislosti všech měřených vzorků po předchozí chronoamperometrii na napětí 0,3 V. Na tomto napětí by se mělo jednat už pouze o desorpci monovrstvy mědi v přímém kontaktu s povrchem katalyzátoru. V grafu jsou uvedeny i dvě oblasti označené A a B. Tyto dvě oblasti jsou umístěny na napětích, na nichž se přibližně nacházejí hlavní píky. Podle práce [33] by se mělo u závislosti rutheniového vzorku jednat o jeden pík na 0,4 V a po jeho expozici na 0,45 V by se neměl měřit žádný proud pocházející z desorpce atomů mědi. Po odečtení pozadí z nabíjení dvojrvtvy bylo možné získat přenesený náboj z desorpce mědi. Integrace byla provedena v programu EC-lab. Náboj byl přepočten na aktivní plochu pomocí vzorce (25) a pozadí nabíjení dvojrvtvy bylo provedeno proložením přímkou oblastí napětí přibližně 0,4 – 0,6 V. Výsledné plochy jsou uvedeny v grafu 9. V grafu je také uvedena závislost pro vodík označená H_{upd} , která je obdobným způsobem měřena v 0,1 M roztoku HClO_4 při 1200 rpm. Vlastní naměřená data po odečtení pozadí jsou vynesena v grafu 10. V grafu 9 jsou hodnoty aktivní plochy výrazně větší, než je geometrický povrch elektrody ($0,2 \text{ cm}^2$). Pro ověření této hypotézy byl pořízen snímek SEM vzorku Pt50Ru50 nadeponovaného na elektrodě pro RDE, který je na obrázku 23. Snímek vzorku Pt50Ru50 na elektrodě pro RDE je po 400 cyklech CV v elektrochemické cele při rychlosti 100 mV/s od 0 V do 1,27 V vs RHE v 0,1 M roztoku HClO_4 . U těchto vzorků se často stává, že po dokončení experimentu v elektrochemické cele se vrstva vzorku odlomí od elektrody vlivem nízké adheze. Ta může nastat, protože čištění elektrody před depozicí vzorku je prováděno na vzduchu, a tak se mohou na povrch adsorbovat nečistoty a vytvářet oxidy nebo se povrch pasivuje. Tak se tomu stalo i u tohoto vzorku, avšak po okraji zůstalo dostatečná plocha tohoto vzorku pro snímek. Je vidět, že vrstva není již souvislá a obsahuje velké množství prasklin. To by nasvědčovalo možné krátké živostnosti elektrody. Proto bylo na tomto vzorku měřeno EDX a byly změřeny atomární koncentrace kovů jako Pt 52 % a Ru 48 %. Což lze považovat za nezměněné v rámci chyby přístroje.

Metodou H_{upd} byl zjištěn povrch před elektrochemickou depozicí ruthenia z roztoku na platínovou elektrodu (následně vzorek Ru@Pt, v grafu 9 označeno jako Pt H_{upd}). Po depozici Ru byla měřena desorpce mědi stejným způsobem jako na ostatních vzorcích. Protože má na ruthenium i platina A pík přibližně okolo 0,35 V (viz graf 8), byl pro určení zbývající plochy platiny použit poměr ploch z měření při 0,3 V a 0,45 V. Jak je vidět z grafu 9, ruthenium má po měření na 0,3 V zanedbatelnou plochu píku

oproti stejnému měření na platině. Oproti tomu se mění poměr mezi měřeními na jednotlivých potenciálech. Tento poměr je vyneseno v grafu 11. Tento graf byl použit ke zjištění povrchového složení vzorku Ru@Pt. K tomuto účelu byly proloženy hodnoty pro slitiny lineární regresí a z ní bylo odečteno složení Ru@Pt. Proložení regresí bylo provedeno pouze na slitinách, protože přítomnost obou prvků na povrchu zřejmě mění vlastnosti při měření. Toto tvrzení vyplývá z hodnot pro čisté kovy, které se vymykají z lineárního chování poměrů ploch píků měřených při 0,30 V a 0,45V.



Obrázek 22: Snímek SEM pro vzorek Pt50Ru50 na elektrodě pro RDE po měření 400 cyklů CV.

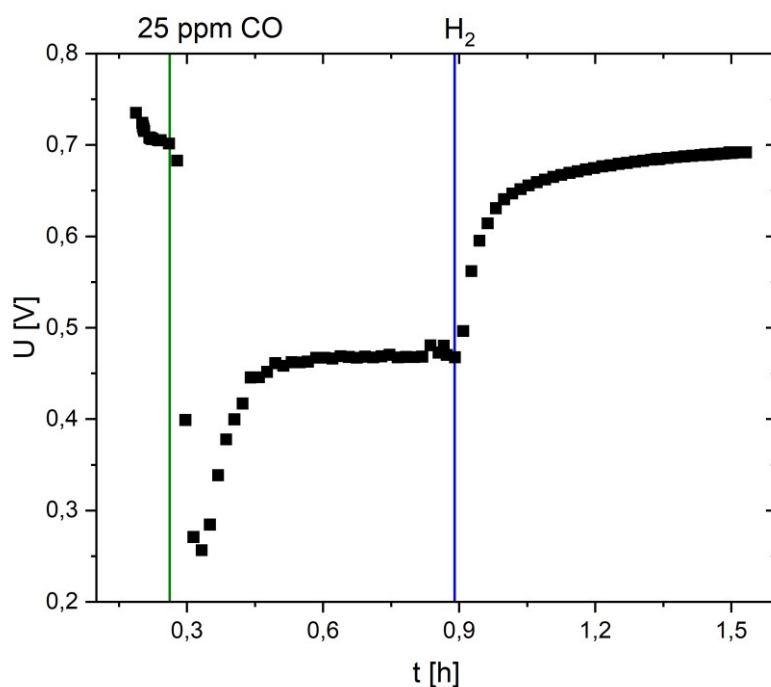


Graf 11: Poměr měřeného náboje pro měření při 0,45 V ku 0,3 V v závislosti na složení vzorku. Body odpovídající Pt75Ru25, Pt50Ru50 a Pt20Ru80 jsou proloženy lineární regresí. Horizontální linie je na hodnotě odpovídající vzorku Ru@Pt a koncentrace Pt na jeho povrchu 54 % byla odečtena z regrese.

3.6. Impedanční spektroskopie

Měření impedanční spektroskopie probíhalo za pomoci potenciostatu připojeného k palivovému článku. Potenciostat byl ovládán programem EC-Lab v modu impedanční spektroskopie. Ve stejném programu bylo provedeno fitování závislosti. Článek byl složen z komerčních katalyzátorů $0,3 \text{ mg/cm}^2$ Pt@C nanočástic na GDL na obou elektrodách. Použitá membrána byla Nafion[®] 212. V průběhu měření bylo na anodu pouštěno 25 ppm CO v plynu H₂ střídavě s čistým H₂ a na katodu byl přiváděn kyslík. Článek byl přiveden na teplotu 70 °C a aktivován standardním protokolem pomocí měření polarizačních křivek různou rychlostí. Následně byla

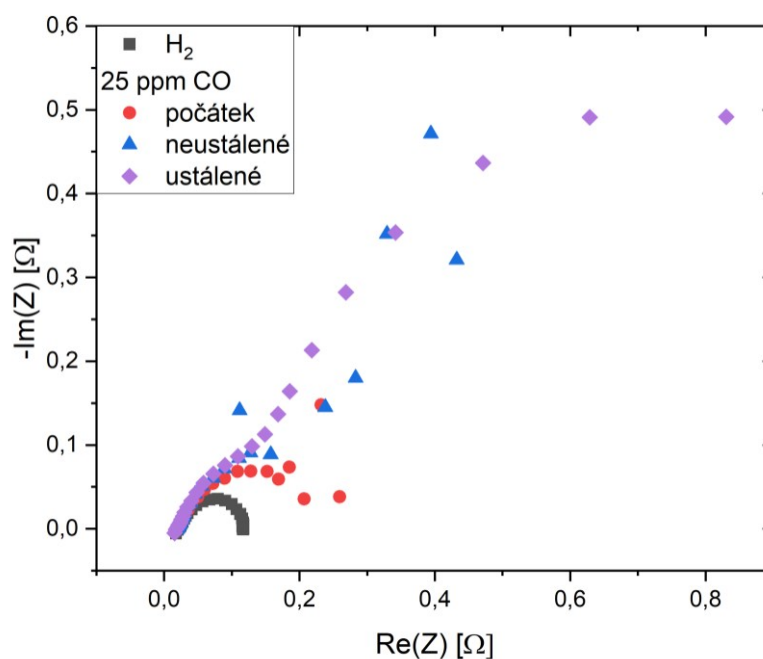
měřena impedanční spektroskopie, zatímco měřicí stanice udržovala stálé pracovní podmínky a zátěž 200 mA/cm^2 .



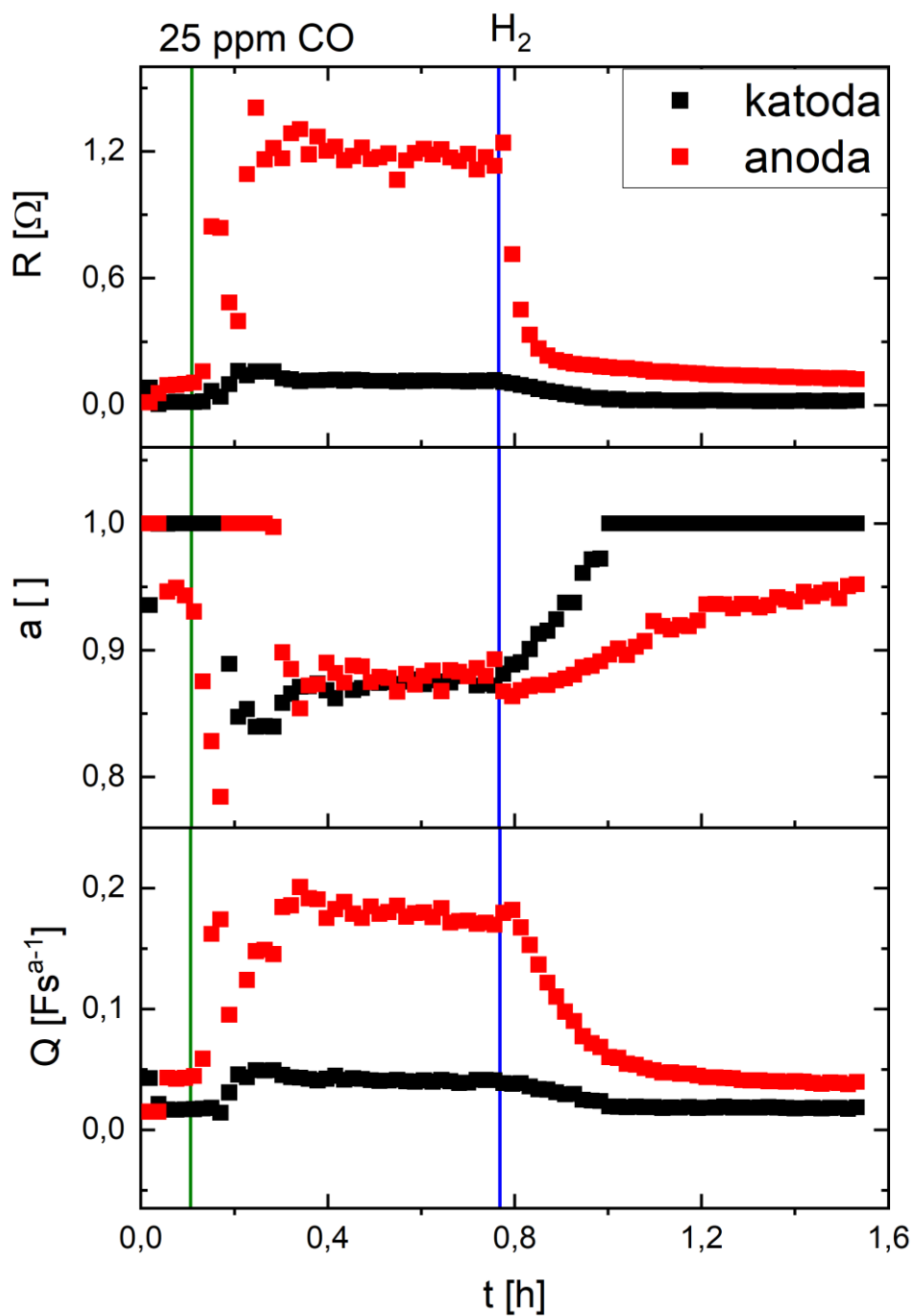
Graf 12: Závislost napětí na článku na čase, článek složen z komerčních katalyzátorů $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt@C}$ nanočástic na GDL na obou elektrodách. Měřeno periodicky mezi měřeními impedanční spektroskopie. V grafu jsou vyznačeny okamžiky změny plynu přiváděného na anodu. Jako první byl na anodu přiváděn čistý vodík. Poté je v grafu zelená čára vyznačující vpuštění otravy a modrá vyznačuje okamžik vpuštění opět čistého paliva.

Průběh napětí ve vyneseno v grafu 12, kde je také vyznačeno, v jaký čas se měnily plyny na anodě. V grafu je vidět, že po spuštění otravy dramatičtěji klesne výkon článku než se ustálí na rovnovážném napětí. Tento efekt byl pozorován na i na magnetronem deponovaném platinovém katalyzátoru v práci [49]. Po výměně paliva za čistý vodík se článek stabilizoval alespoň 0,5 h a ani po této době nedosáhl původního napětí. Vybrané křivky impedanční spektroskopie v Nyquistově grafu jsou v grafu 13. V grafu je šedě závislost pro článek bez CO v palivu. Červeně je vynesena závislost měřená těsně po vpuštění 25 ppm CO do paliva pro anodu. Neustálená oblast v grafu 12 odpovídá měření vyneseno modrou barvou v grafu 13. Během tohoto měření napětí článku silně oscillovalo a tak bylo impedanční měření velmi nepřesné. Koněčně fialová závislost je měřena během ustáleného stavu otravy katalyzátoru. Tyto

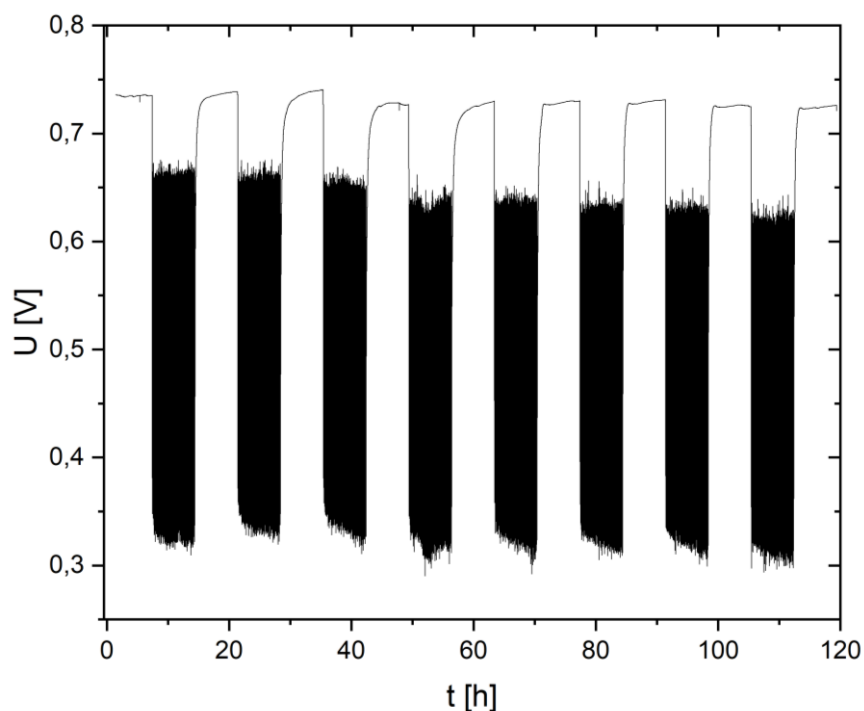
závislosti jsou však pouze část z měření. Všechny 81 bodů měření bylo fitováno a výsledky jsou vyneseny v grafu 14. Tento graf obsahuje tři podgrafy pro každou fitovanou veličinu zvlášť. K fitování bylo použito náhradní schéma na obrázku 20 a rovnice (28). Odpor R_I byl zafixován na $21 \text{ m}\Omega$ na základě měření na čistém palivu. V grafech jsou závislosti barevně odlišeny pro anodu a katodu. Toto přiřazení bylo provedeno na základě předpokladu, že největší rozdíl aktivity katalyzátoru bude pozorován na anodě a z principu měření nelze bez tohoto úsudku přiřadit výsledky.



Graf 13: Nyquistův graf s měřeními v průběhu otravy článku s komerčními katalyzátory $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt@C}$ nanočástic na GDL na obou elektrodách pomocí 25 ppm CO v H_2 přiváděného ho anodu.



Graf 14: Grafy závislosti R , a a Q na čase. Všechny závislosti jsou rozděleny na hodnoty odpovídající katodě (černě) a anodě (červeně). V grafu jsou vyznačeny okamžiky změny plynu přiváděného na anodu. Jako první byl na anodu přiváděn čistý vodík. Poté je v grafu zelená čára vyznačující vpuštění otravy a modrá vyznačuje okamžik vpuštění opět čistého paliva

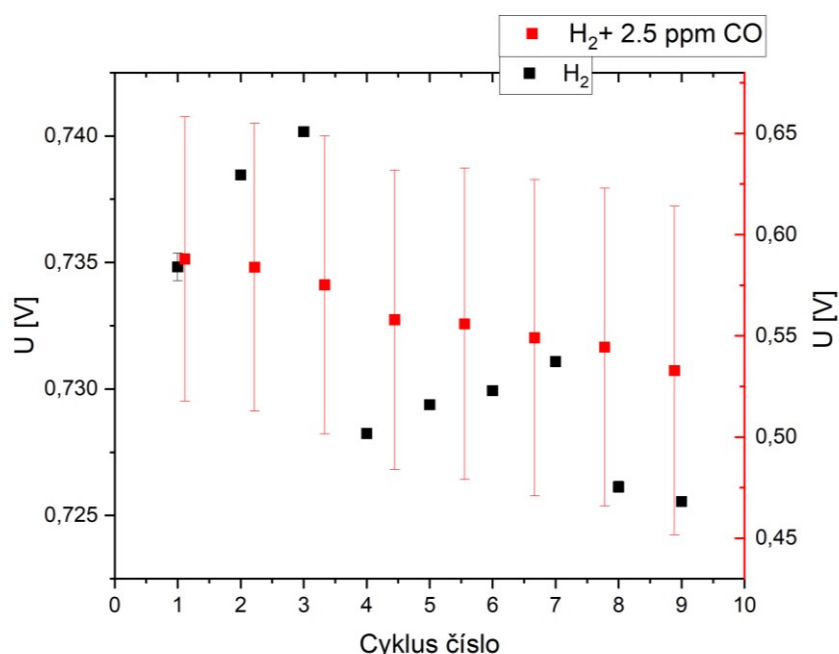


Graf 15: Závislost napětí článku (Pt50Ru50 katalyzátor na anodě) na čase. Na článek byly střídavě po 7 h přiváděny plyny H_2 a $H_2 + 100 \text{ ppm CO}$. Stálá proudová zátěž 200 mA/cm^2 .

3.7. Výsledky měření palivových článků

Měření katalyzátoru Pt50Ru50 v palivovém článku bylo zaměřeno na prověření stálosti. Článek se skládal z grafitového těla, 4 cm^2 geometrické plochy GDL (komerční složené z uhlíkových vláken), katalyzátoru deponovaného na membránu Nafion 212 s povrchovou úpravou na anodové straně [52]. Na katodové straně byl použit komerční katalyzátor $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt@C}$ naneseném na GDL. Článek byl aktivován a udržován na pracovní teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Při aktivaci je potřeba dostatečně zvlhčit membránu a očistit povrch katalyzátorů podobně jako při měření RDE. Předním problémem je však nedostatek vody v membráně. Obzvláště při depozici na membránu ve vakuu bývá membrána suchá. Nedostatek vody se projevuje vysokým vnitřním odporem článku, a tedy pod zátěží velmi rychle klesá napětí. Pro zvlhčení je ve stanici přednastavena série cyklů, kdy se buď určitý čas drží konstantní napětí, proud nebo se měří cyklická voltametrie. Články použité v této práci byly aktivovány protokolem, který obsahuje několik takových cyklů a dohromady trvá přibližně 20h. Na katodu bylo přiváděno 10 sccm kyslíku se 100% vlhkostí. Vlastní měření otravy bylo prováděno měřeno ve 14h cyklech, kdy nejprve 7 h bylo na anodu přivádělo 10

sccm H_2 bez otravy a druhých 7 h bylo v palivu přidáno 100 ppm CO. Článek byl zatížen stálým proudovým odběrem 200 mA/cm^2 . Výsledky měření jsou v grafu 15. Pro částí cyklu na čistém palivu byl vytvořen průměr z napětí na ustálené hodnotě (černé body). Je důležité upozornit na ustálenou hodnotu, protože po části cyklu s otravou se napětí několik hodin stabilizovalo. V některých cyklech se dokonce napětí neustálilo a stoupalo až do opětovného zatížení paliva s CO. V takovém případě byl průměr proveden z poslední 0,5 h před přidáním otravy. Naopak průměr z času s otravou v palivu byl vytvořen z celé sedmihodinové části (červené body v grafu 16).



Graf 16: Napětí v částech cyklu v závislosti na pořadí. Černé body jsou průměry z ustálených hodnot napětí během přívodu čistého H_2 na anodu. Červené body jsou průměry napětí na článku během přivádění $H_2 + 100 \text{ ppm CO}$ na anodu. Chybové úsečky jsou standardní výchylka vypočtená z průměru.

4. Diskuse

4.1. Efekt desorpce CO

V práci [49] se dosáhlo nejvyššího výkonu během zatížení článku otravou na vzorku Pt50Ru50. Proto se tato diplomová práce zaměřuje na vysvětlení efektů odehrávajících se na slitinách platiny a ruthenia, a to především na zmíněném vzorku. Měření XRD potvrdilo, že většina zkoumaných vzorků je opravdu složena ze slitin [63]. Ukázalo se také, že právě vzorek Pt50Ru50 má pravděpodobně největší napětí v mříži. Tím pádem bude mít nejvíce deformovanou elektronovou strukturu oproti kovům jednotlivých prvků [64]. Tuto teorii podporuje hned následující vzorek Pt20Ru80, který vykazoval dvě oddělené fáze s různou krystalografickou strukturou odpovídající částečné separaci prvků. Ruthenium se přirozeně vyskytuje v HCP mříži a platina v FCC struktuře. Mřížové konstanty prvků se mírně liší od tabelovaných. Pro čisté ruthenium je standardní hodnota 2,70 Å [34], avšak měřená je $a_{Ru} = (2,7342 \pm 0,0005)$ Å. Pro platinu je tabelovaná hodnota 3,92 Å a měřená je $a_{Pt} = (3,9240 \pm 0,0003)$ Å, což se při přesnosti tabelované hodnoty shoduje. V případě ruthenia by se mohlo jednat o rozdíl vlivem magnetronového naprašování a efektu velikosti vytvořených zrn [64, 65]. Vzorek Pt100 má téměř dvojnásobně velké střední velikosti krystalů. Ruthenium má $\tau = 1,25$ nm, což by se již mohlo projevit pozorovaným rozdílem v mřížovém parametru [64]. Rozdíl v mřížovém parametru prvků $\Delta a = 1,2$ Å je dost velký na to, aby výsledná slitina vykazovala výrazné změny například ve vazebných energiích s adsorbenty [64]. Elektronová struktura byla studována metodou XPS. Měření jsou v grafech 2, 3 a 4 A-E. Byla pozorována spektra energií Pt 4f, 4p, Ru 3d, C 1s a O 1s. Ta však byla posunuta o nabíjení, které bylo nutné při zpracování kompenzovat. Jedná se sice o kovové vzorky, jsou ale na křemíkovém substrátu, který byl před depozicí vrstvy exponován na vzduchu a ten pak má na povrchu přirozeně vytvořenou 4 nm tlustou nevodivou vrstvu oxidu křemíku pod deponovaným vzorkem. Ve spektrech Pt 4f se ve vzorcích Pt100, Pt75Ru25 a Pt50Ru50 vyskytuje kovová platina. Druhý dublet ve fitovaných datech je nejistého původu. Pokud by se jednalo o stav PtO nebo jiného oxidu platiny stejné stechiometrie, tak by měl být ve vyšších energiích [60]. Mohlo by se jednat o stavy atomů s kovalentní vazbou na ruthenium [66]. Toto vysvětlení by mohlo být platné pro vzorky Pt100, Pt75Ru25 a Pt50Ru50, kde se vyskytuje vzrůstající podíl těchto dubletů a stále se vyskytují stavy kovové

platiny. Pro vzorek Pt₂₀Ru₈₀ jsou stavy posunuté. Tento jev by mohl být spojený s výsledky XRD, kde tento vzorek vykazuje rozdělení krystalografických struktur. V tomto vzorku by mohla být platina dostatečně rozptýlená na to, aby nevykazovala typicky kovový stav. Tímto vysvětlením by majoritní dublet patřil slitině platiny s rutheniem. Otázka nastává, co je druhý minoritní dublet. Pro oxid platiny je příliš nízko ve vazebných energiích. Mohlo by se o něj jednat, pokud by se vazebná energie s kyslíkem snížila vlivem slitiny. Pro tuto možnost by na vzorku čisté platiny měl být vidět původní dublet pro oxid platiny na energii přibližně 74 eV, avšak na této energii nejsou viditelné stopy po tomto stavu. Vyskytuje se pouze stav na energii 72,1 eV. Z experimentu XRD vyplynuly hodnoty pro průměrné velikosti zrn krystalografických struktur. Pro vzorek platiny vyšla velikost 2,14 nm, takto malá zrna by mohla již vykazovat rozměrové jevy ve vazebných energiích [67]. Minoritní dublet v XPS by mohl být ovlivněn rozměrovými jevy nebo by mohl příslušet stavů svázaným s rutheniem. Už vzorek čisté platiny obsahuje na povrchu malé množství ruthenia, jak je vidět v grafu 2 A. Toto povrchové pokrytí se v XPS zvýrazní, protože prvních několik atomárních vrstev materiálu má největší vliv na měřená data. Dublet na vyšších energiích se napříč vzorky posouvá a z toho vyplývá, že je závislý na složení. Tento fakt podporuje teorii o původu od stavu platiny svázané s rutheniem. To, že jsou patrné stále dva stavy souhlasí s výsledkem v grafu 2 D, kde ruthenium obsahuje dokonce 3 stavy. Tedy v tomto vzorku by se mohly vytvořit dva stavy spjaté s vazbou ruthenia a platiny (a kyslíkem) oproti ostatním vzorkům, kde se vyskytuje pouze jeden takový stav. Co se týče oxidů kovů, mohou se vyskytovat buď jako stavy přisouzené slitině nebo na podobných energiích a bylo by fitovací procedurou obtížné tyto stavy správně odseparovat. Je důležité podotknout, že po uvážení pozorované hrubosti ze snímku SEM na obrázku 23, se bude jednat o systémy s velkým množstvím stavů příslušejícím zrnům s a bez rozměrových efektů. Dále budou v jiných stavech atomy na rozhraních zrn, jejich povrchu a uvnitř. Oxidy se na povrchu budou tvořit v různých pozicích vůči povrchu a svázané s různým množstvím atomů, jak je naznačeno v podkapitole 1.3 o vlivu CO na katalyzátor. Proto se nutně musí jednat o složitý systém a interpretovat data s co nejmenším množstvím fitovaných stavů může vést k nejednoznačnosti výsledků.

Další kroky k odhalení procesů odehrávajících se na povrchu katalyzátoru, který podléhá kontaminaci CO, se odehrály v elektrochemické cele aparatury pro

RDE. Pro pochopení jevů na povrchu bylo nejprve provedeno měření H_{upd} . Měření desorpce vodíku je známá metoda pro určování aktivního povrchu platinových katalyzátorů a je popsána rovnicí (25) [50]. Avšak pro ruthenium je proces složitější [51] a pro slitiny není mechanismus zcela popsán. Proto bylo provedeno měření depozice mědi pod napětím (Cu_{upd}). V grafu 9 je vidět, že výsledky pro měření H_{upd} a měření celého povrchu metodou Cu_{upd} se velmi dobře shodují až na měření na čistém rutheniu. Ruthenium podléhá silné oxidaci již během měření H_{upd} , a proto není výsledek měření jednoznačně prokazatelný [49, 51, 68]. Je pozoruhodné, že na slitinách se obě metody shodují, protože by to mohlo naznačovat na dostatečnou změnu elektronové struktury ruthenia tak, že začne být aktivní pro HOR/HER nebo snižuje vazebnou energii s kyslíkem. To, že sedí hodnoty pro vzorek Pt20Ru80, i když podle XRD na tomto vzorku již dochází k separaci fází by mohla vysvětlit hloubková citlivost metody XRD. XRD nepatří mezi povrchově citlivé metody a jde o objemovou metodu. Na druhou stranu elektrochemické měření je silně povrchově citlivá metoda. V objemu mohlo dojít k separaci fází během depozice nebo po jeho skončení, ale na povrchu mohou být atomy silněji vázány i ve svých nerovnovážných pozicích vlivem ukončení krystalu. Takže se může stát, že na povrchu se vyskytuje slitina a v objemu se nachází krystaly se separovanou strukturou. Pro detailnější analýzu složení povrchu bylo provedeno měření desorpce Cu na různých potenciálech [33]. Potřeba různých potenciálů je patrná z grafu 7. Vyskytují se v něm tři píky označené jako A, B a C. Pravděpodobně odpovídají různým typům struktur na povrchu či krystalografickým rovinám. Stejným způsobem lze v měření H_{upd} v grafu 10 rozlišit na platinovém katalyzátoru dva píky, které odpovídají rovinám (110) a (111) v tomto pořadí. Oba vybrané potenciály odpovídají úplné desorpci mědi z píky A a B [62]. Nejpodstatnější byla měření z potenciálů 0,3 V a 0,45V, protože platina obsahuje píky A, B i C a ruthenium má píky v oblasti A a B. Jak je ostatně vidět z grafu 12, ruthenium měřeno z 0,45 V má zanedbatelnou plochu oproti měření na 0,3 V. Byl učiněn předpoklad, že pro platinu a ruthenium zůstává poměr píků A a B pro každý kov samostatně zachován. Tento předpoklad není rovnocenný pro všechny vzorky. Pro čisté kovy je hlavní rozdíl ve vazebné energii mezi jednotlivými krystalografickými rovinami. Pro slitiny je naopak bude pravděpodobně největší rozdíl adsorpční energie pro jednotlivé prvky [69]. Tuto teorii podporuje graf 11. Čisté kovy nesedí na lineární regresi proloženou hodnotami slitin. Naopak hodnoty pro slitiny, ačkoliv jsou pouze tři, jsou na linii s minimální odchylkou. Právě z této teorie byla určena povrchová koncentrace

elektrochemicky deponovaného ruthenia na platinovém substrátu. Hodnota povrchové koncentrace byla odečtena z průsečíku hodnoty poměru plochy píků pro Ru@Pt a lineární regrese. Výsledkem je koncentrace Pt 54 %. Při depozici rutheniových atomů pouze na atomy platiny by měla povrchová koncentrace platiny klesnout na 40 %. Deponované množství bylo nadhodnoceno vědomě pro případné ztráty v povrchové koncentrace tvorbou nanočástic nebo vícevrstvých ostrůvků. Rozdíl 14 % měřené koncentrace oproti teoretické depozici v monovrstvě říká, že vícevrstvá depozice nebo tvorba nanočástic nastala. Avšak nenastala v dostatečné míře, aby výsledek nebyl relevantní. Tedy rozdíl povrchové koncentrace platiny 4 % od vzorku Pt50Ru50 činí ze vzorku Ru@Pt porovnatelný systém. Proto lze porovnávat výsledky z měření CO desorpce v grafu 6. V tomto grafu se zmíněné dva vzorky liší v hodnotě napětí desorpce CO o 144 mV. Oproti tomu se od napětí pro platinu liší pouze o 37 mV. To znamená, že by se na vzorek Ru@Pt mohlo CO vázat podobně jako na platinu. Povrch vzorku by měl obsahovat plochy platiny nezakryté rutheniem a tato platina bude mít velmi podobné vlastnosti jako vzorek z čisté platiny. Proto je rozumné z výsledků vyvozovat, že na vzorku Pt100 a Ru@Pt bude mít molekula CO podobnou desorpční energii. Protože jak bylo pospáno dříve, desorpční energie je úměrná napětí, při kterém nastává desorpce této molekuly. To, že se pík neposunul na stejné napětí jako Pt50Ru50 přináší informaci o zastoupení mechanismů desorpce CO. Právě tento výsledek rozhoduje o zastoupení efektu pnutí v krystalické mříži oproti mechanismu popsaném rovnicemi (19) a (20). Protože vzorek Ru@Pt má podobný desorpční potenciál jako Pt100, tak to ukazuje, že efekt zapsaný v rovnicích (19) a (20) je minoritní efekt ve snižování koncentrace a desorpčního potenciálu CO na povrchu katalyzátoru. Hlavním efektem tedy je změna elektronové struktury vlivem tvorby slitiny. Změna elektronové struktury byla potvrzena také měřením XPS a lze ji očekávat ze změřené struktury metodou XRD.

Vysvětlení efektu snížení citlivosti palivového článku na CO v palivu dává možnost rozvinutí použité technologie i na jiné typy katalyzátorů s nízkým obsahem platiny. Je třeba dalších testů s konkrétním katalyzátorem, avšak podle výsledků této práce pomáhá výrazně snížit účinek zvýšené koncentrace CO v palivu přidáním ruthenia do slitiny s platinou.

4.2. Impedanční spektroskopie

Body v měření impedanční spektroskopie mají různou dobu měření. Měření s vysokou frekvencí byla provedena výrazně rychleji než ty s nízkou [70, 71]. To je, protože je měřen fixní počet period budícího signálu. Rozdíl v době měření může způsobit chybu měření. Článek s otravou podléhá napět'ovým oscilacím [72], jak je možno vidět v grafu 15. Proto se během delšího měření může měnit hodnota napětí, a to způsobí nepřesnost měření. V grafu 13 odpovídají hodnoty nižších reálných složek impedance měřením s vysokou frekvencí. Rostoucí hodnoty reálné složky impedance odpovídají klesající hodnotě frekvence budícího signálu. Výsledky v grafu 14 ukazují několik důležitých jevů během otravy palivového článku. První je, že během otravy není ovlivněna pouze anoda, ale zhoršují se parametry i na katodě. To by se mohlo dít vlivem zmíněné nepřesnosti měření. Odpověď na přesnost měření a věrohodnost dat by mohla přinést analýza pomocí Kramers-Krönningova validačního testu [73]. Taková práce je bohužel nad rámec této studie a nabízí další možnosti na rozvoj budoucí práce. Druhým důvodem by mohla být difúze CO z anody přes membránu podobně jako difunduje vodík přes membránu v práci [59], ale to je málo pravděpodobné vzhledem k vlastnostem membrány a faktu, že katoda je na vysokém elektrochemickém potenciálu, při kterém by CO mělo již desorbovat. Anoda během otravy přichází o aktivní povrch. Pasivovaný povrch katalyzátoru se chová jako kondenzátor s dielektrikem (molekuly CO) a mění se kapacita dvojvrstvy. Tento proces vysvětluje růst parametru Q na anodě. Pozoruhodné je chování parametru a , který vykazuje chování jako kondenzátor na čistém palivu, ale s otravou klesá a blíží se tak k chování odporu. Nejnižší hodnota je přibližně 0,75, což je stále nejbližší chování kondenzátoru. Dále se mění hodnota odporu anody, a to až o řád. Toto chování se standardně přisuzuje snížení aktivity katalyzátoru.

4.3. Stálost katalyzátoru

Pro účely výzkumu pro praktické uplatnění zkoumaného katalyzátoru byl katalyzátor měřen v palivovém článku. Byl měřen po dobu celkem 119 h v cyklech po 14 h, dokud nedošlo palivo s otravou v zásobníku. V grafu 15 není zcela zřejmá degradace článku. V tomto grafu jsou však snadno patrné oscilace napětí během části cyklu s otravou v palivu. Tyto oscilace byly zkoumány a popsány v předchozí práci [49]. Pro přehlednost výsledků byly průměrné hodnoty napětí vyneseny do grafu 16,

kde je snadno vidět degradace článku. Napříč 8 cykly kleslo napětí na článku bez otravy o 2,3 %, ale během otravy o 8 %. V porovnání s literaturou jde o běžný pokles v rámci do 3 % na čistém palivu [74]. Největší pokles výkonu je v prvních stovkách hodin činnosti článku [75]. Degradace výkonu během otravy by mohla naznačovat změny v katalytické vrstvě. Jelikož na základě diskuse v podkapitole 4.1 je majoritní efekt zvyšování tolerance na množství CO v palivu zakomponování ruthenia do slitiny, mohlo by se jednat během degradace o restrukturalizaci povrchu katalyzátoru. Může se jednat jak o separaci prvků, tak o agregaci částic. Tato informace naneštěstí zůstává stále neznámá a bylo by nesnadné ji odhalit i s moderními mikroskopickými metodami. Množství použitého katalyzátoru je ekvivalent 20 nm na rovném povrchu. Membrána byla upravena leptáním plasmou a tím se až několikanásobně zvětšil její povrch vůči geometrické ploše [52]. Proto je množství katalyzátoru rozprostřeném na skutečnou aktivní plochu nízké. Některé metody vyžadují větší množství (XRD), pak zde máme také problém analyzovat s vysokou přesností membránu s vysokým podílem vody. Dále se jedná o velmi porózní a nerovný povrch, který nelze zkoumat technikami AFM nebo STM. Navíc se ruthenium pasivuje při kontaktu s atmosférou [68]. Z toho důvodu by bylo zapotřebí *in situ* techniky, avšak ani standardní *in situ* XAS nebyl prověřen jako dostatečně povrchově senzitivní na vysvětlení této otázky [76]. Možnost jak změřit požadovanou informaci by mohlo přinést až měření WAXS (širokoúhlý rentgenový rozptyl) a SAXS (rentgenový rozptyl pod malým úhlem) kolmo na článek popsán v článku [77].

Závěr

Byly zkoumány vzorky složené z platiny a ruthenia a byl zkoumán proces otravy anodového katalyzátoru vlivem přítomnosti různé koncentrace molekul CO ve vodíku. Na proces bylo nahlíženo mnoha metodami a byl tak vytvořen komplexní obraz průběhu otravy.

Měření metodou XRD byly identifikovány krystalografické struktury, které jsou závislé na složení vzorku. Metodou XPS byly pozorovány kovy v několika stavech. Výsledky z těchto metod indikují výskyt slitin ve vzorcích Pt₂₅Ru₇₅ a Pt₅₀Ru₅₀. Vzorek Pt₂₀Ru₈₀ podle XRD obsahuje znaky dvou krystalografických struktur a odlišné chování vykazoval i v měření XPS.

Bylo studováno zastoupení bi-funkčního mechanismu ruthenia ve slitině s platinou porovnáním s deponovaným rutheniem na platinový povrch. Byla k tomuto účelu použita kombinace metod měřených v elektrochemické cele technikou RDE - metoda desorpce vodíku (H_{upd}), desorpce CO a mědi (Cu_{upd}). Výsledky ukazují na význam tvorby slitin platiny a ruthenia a tím změnu elektronové struktury jakožto hlavní mechanismus ve snižování napětí desorpce CO z povrchu katalyzátoru.

Katalyzátor Pt₅₀Ru₅₀ byl podroben zátěžové zkoušce cyklování čistého paliva. Během fungování článku s čistým H₂ použitým jako palivo pro anodu palivového článku kleslo průměrné napětí během 119 h trvajících testu o 2,3 %. Tato hodnota se zdá být standardní v porovnání s literaturou [74]. Průměrná hodnota napětí na článku během otravy klesla o 8 %.

Palivový článek s anodovým katalyzátorem ze slitiny Pt₅₀Ru₅₀ byl podroben měření impedanční spektroskopie, která ukázala průběh otravy v příměru s náhradním schématem.

Věřím, že výsledky této práce přináší hlubší pochopení problematiky kontaminace anodového katalyzátoru vodíkového palivového článku a přispívají k řešení této problematiky.

Seznam použité literatury

- [1] „Fuel Cell Efficiency - an overview | ScienceDirect Topics”.
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/fuel-cell-efficiency> (viděno 3. květen 2023).
- [2] F. Leach, G. Kalghatgi, R. Stone, a P. Miles, „The scope for improving the efficiency and environmental impact of internal combustion engines”,
Transportation Engineering, roč. 1, s. 100005, čer. 2020, doi:
10.1016/j.treng.2020.100005.
- [3] H. Heidary, M. J. Kermani, a B. Dabir, „Influences of bipolar plate channel blockages on PEM fuel cell performances”, *Energy Conversion and Management*, roč. 124, s. 51–60, zář. 2016, doi:
10.1016/j.enconman.2016.06.043.
- [4] D. Froning, J. Yu, U. Reimer, a W. Lehnert, „Stochastic Analysis of the Gas Flow at the Gas Diffusion Layer/Channel Interface of a High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell”, *Applied Sciences*, roč. 8, č. 12, s. 2536, pro. 2018, doi: 10.3390/app8122536.
- [5] V. M. Vishnyakov, „Proton exchange membrane fuel cells”, *Vacuum*, roč. 80, č. 10, s. 1053–1065, srp. 2006, doi: 10.1016/j.vacuum.2006.03.029.
- [6] R. P. O’Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, a F. B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, Third edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2016.
- [7] „Anode”, *Wikipedia*. 17. listopad 2022. Viděno: 7. duben 2023. [Online].
Dostupné z:
<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Anode&oldid=1122488338>
- [8] „Butler–Volmer equation”, *Wikipedia*. 15. duben 2022. Viděno: 30. duben 2023. [Online]. Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Butler%E2%80%93Volmer_equation&oldid=1082833468
- [9] „Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists | Wiley”, *Wiley.com*. <https://www.wiley.com/en-us/Electrode+Kinetics+for+Chemists%2C+Chemical+Engineers+and+Materials+Scientists-p-9780471188582> (viděno 27. duben 2023).

- [10] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, a W. Schmickler, „Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses", *Beilstein J. Nanotechnol.*, roč. 5, č. 1, s. 846–854, čer. 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.96.
- [11] N. M. Marković, B. N. Grgur, a P. N. Ross, „Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions", *J. Phys. Chem. B*, roč. 101, č. 27, s. 5405–5413, čvc. 1997, doi: 10.1021/jp970930d.
- [12] Z. Song *et al.*, „Ultralow Loading and High-Performing Pt Catalyst for a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Anode Achieved by Atomic Layer Deposition", *ACS Catal.*, roč. 9, č. 6, s. 5365–5374, čer. 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b04504.
- [13] G. Yang *et al.*, „The Nature of Hydrogen Adsorption on Platinum in the Aqueous Phase", *Angewandte Chemie International Edition*, roč. 58, č. 11, s. 3527–3532, 2019, doi: 10.1002/anie.201813958.
- [14] F. Abild-Pedersen *et al.*, „Scaling Properties of Adsorption Energies for Hydrogen-Containing Molecules on Transition-Metal Surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, roč. 99, č. 1, s. 016105, čvc. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.016105.
- [15] A. Ponrouch, S. Garbarino, a D. Guay, „Effect of the nanostructure on the CO poisoning rate of platinum", *Electrochemistry Communications*, roč. 4, č. 11, s. 834–837, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.02.006.
- [16] H. Kim, M. Chung, a C. hyuck Choi, „NO -induced deactivation of Pt electrocatalysis towards the ammonia oxidation reaction", *Electrochemistry Communications*, roč. 94, srp. 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.08.001.
- [17] N. V. Long, M. Nogami, a Y. Yang, „The Development of Mixture, Alloy, and Core-Shell Nano-Catalysts with the Support Nano-Materials for Energy Conversion in Low Temperature Fuel Cells", *Nano-Composites*, čer. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.06.001.
- [18] M. S. Çögenli, S. Mukerjee, a A. B. Yurtcan, „Membrane Electrode Assembly with Ultra Low Platinum Loading for Cathode Electrode of PEM Fuel Cell by Using Sputter Deposition", *Fuel Cells*, roč. 15, č. 2, s. 288–297, 2015, doi: 10.1002/fuce.201400062.
- [19] E. Antolini, S. C. Zignani, S. F. Santos, a E. R. Gonzalez, „Palladium-based electrodes: A way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane

- fuel cells", *Electrochimica Acta*, roč. 56, č. 5, s. 2299–2305, úno. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.101.
- [20] L. Xin, Z. Zhang, Z. Wang, J. Qi, a W. Li, „Carbon supported Ag nanoparticles as high performance cathode catalyst for H₂/O₂ anion exchange membrane fuel cell", *Frontiers in chemistry*, roč. 1, s. 16, zář. 2013, doi: 10.3389/fchem.2013.00016.
- [21] P. P. Lopes, K. S. Freitas, a E. A. Ticianelli, „CO Tolerance of PEMFC Anodes: Mechanisms and Electrode Designs", *Electrocatal*, roč. 1, č. 4, s. 200–212, pro. 2010, doi: 10.1007/s12678-010-0025-y.
- [22] V. F. Valdés-López, T. Mason, P. R. Shearing, a D. J. L. Brett, „Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review", *Progress in Energy and Combustion Science*, roč. 79, s. 100842, čvc. 2020, doi: 10.1016/j.peccs.2020.100842.
- [23] S. Prass, K. A. Friedrich, a N. Zamel, „Tolerance and Recovery of Ultralow-Loaded Platinum Anode Electrodes upon Carbon Monoxide and Hydrogen Sulfide Exposure", *Molecules*, roč. 24, č. 19, Art. č. 19, led. 2019, doi: 10.3390/molecules24193514.
- [24] L. K. g, I. Kundappaden, a R. Chatanathi, „A DFT study of CO adsorption on pt (111) using van der Waals functionals", *Surface Science*, roč. 681, s. 143–148, bř. 2019, doi: 10.1016/j.susc.2018.12.001.
- [25] H. Igarashi, T. Fujino, a M. Watanabe, „Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, roč. 391, č. 1, s. 119–123, čvc. 1995, doi: 10.1016/0022-0728(95)03914-3.
- [26] S. Balasubramanian a J. W. Weidner, „Analysis of an Electrochemical Filter for Removing Carbon Monoxide from Reformate Hydrogen", *J. Electrochem. Soc.*, roč. 162, č. 10, s. E231, čvc. 2015, doi: 10.1149/2.0081511jes.
- [27] X. Liu, P. A. Christensen, S. M. Kelly, V. Rocher, a K. Scott, „Al₂O₃ Disk Supported Si₃N₄ Hydrogen Purification Membrane for Low Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Membranes (Basel)*, roč. 3, č. 4, s. 406–414, pro. 2013, doi: 10.3390/membranes3040406.
- [28] N. A. Al-Mufachi, N. V. Rees, a R. Steinberger-Wilkens, „Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes", *Renewable*

- and Sustainable Energy Reviews*, roč. 47, s. 540–551, čvc. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.03.026.
- [29] S. Erbach *et al.*, „CO₂ Enrichment in Anode Loop and Correlation with CO Poisoning of Low Pt Anodes in PEM Fuel Cells", *Fuel Cells*, roč. 18, č. 5, s. 613–618, 2018, doi: 10.1002/fuce.201700216.
- [30] „Stability of Ultra-low Pt Anodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Prepared by Magnetron Sputtering | SpringerLink".
<https://link.springer.com/article/10.1007/s12678-010-0032-z> (viděno 2. květen 2023).
- [31] L.-Y. Sung, B. J. Hwang, K.-L. Hsueh, wei-nien su, a C.-C. Yang, „Comprehensive study of an air bleeding technique on the performance of a proton-exchange membrane fuel cell subjected to CO poisoning", *Journal of Power Sources*, roč. 242, s. 264–272, lis. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.042.
- [32] G. Roh, H. Lee, Y. Jeong, J. H. Kim, a H. Kim, „Preparation of carbon-supported Pt–Ru core-shell nanoparticles using carbonized polydopamine and ozone for a CO tolerant electrocatalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, roč. 44, č. 39, s. 21588–21596, srp. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.079.
- [33] H. Yamada, T. Ikeda, D. Shimoda, A. Tasaka, a M. Inaba, „Determination of Surface Compositions of Pt-Ru Alloy Thin Films Using Cu Stripping Voltammetry", *Electrochemistry*, roč. 79, č. 5, s. 357–360, 2011, doi: 10.5796/electrochemistry.79.357.
- [34] „Lattice Constants for all the elements in the Periodic Table".
<https://periodictable.com/Properties/A/LatticeConstants.html> (viděno 30. duben 2023).
- [35] C. Bonafos *et al.*, „Chapter 7 - Nano-composite MO_x materials for NVMs", in *Metal Oxides for Non-volatile Memory*, P. Dimitrakis, I. Valov, a S. Tappertzhofen, Ed., in *Metal Oxides*. Elsevier, 2022, s. 201–244. doi: 10.1016/B978-0-12-814629-3.00007-6.
- [36] S. Daniš, *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*, roč. 2019. Matfyz press, 2019.
- [37] R. E. V. Grieken a A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker, Inc., 2001.

- [38] „Bragg’s law”, *Wikipedia*. 23. duben 2023. Viděno: 26. duben 2023. [Online].
Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Bragg%27s_law&oldid=1151353593
- [39] M. H. Engelhard, T. C. Droubay, a Y. Du, „X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications”, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 2017, s. 716–724. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12102-X.
- [40] „ESCA / XPS | Concept Theory”, *CoreTech Integrated Limited*, 2023.
https://www.coretechint.com/en/technical_info/theory_detail/1/ (viděno 26. duben 2023).
- [41] H. Fuchs, H. Hölscher, a A. Schirmeisen, „Scanning Probe Microscopy”, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, a P. Veysière, Ed., Oxford: Elsevier, 2005, s. 1–12. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/02034-9.
- [42] I. doc. RNDr. Ošťádal, Csc., *Interakce elektronového svazku s látkou*. 2020.
- [43] „Tescam MIRA3”, *PVD Laboratory*, 2023.
https://pvdlab.cz/en_equipment/materials/tescan-mira3.html (viděno 25. duben 2023).
- [44] „Energy-dispersive X-ray spectroscopy”, *Wikipedia*. 27. únor 2023. Viděno: 26. duben 2023. [Online]. Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy&oldid=1141845784
- [45] V. I. Chukwuike a R. C. Barik, „Fabrication of Cobalt-Based Nano-Composite Film for Corrosion Mitigation of Copper in Flow Chloride Medium”, *Corrosion and Materials Degradation*, roč. 2, č. 4, Art. č. 4, pro. 2021, doi: 10.3390/cmd2040040.
- [46] „Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed.”, *Russian Journal of Electrochemistry*, roč. 38, č. 12, s. 1364–1365, pro. 2002, doi: 10.1023/A:1021637209564.
- [47] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, a L. Pilon, „Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices”, *J. Phys. Chem. C*, roč. 122, č. 1, s. 194–206, led. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10582.

- [48] „Charge-transfer Resistance”.
<https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/EIS/Theory/Physical%20Electrochemistry%20and%20Circuit%20Elements/Charge-transfer%20Resistance.htm> (viděno 14. červenec 2023).
- [49] D. Kalabis, „Studium vlivu plynných jedů na magnetronem deponovaný katalyzátor pro vodíkový palivový článek”, 2021.
- [50] B. Łosiewicz, R. Jurczakowski, a A. Lasia, „Kinetics of hydrogen underpotential deposition at polycrystalline platinum in acidic solutions”, *Electrochimica Acta*, roč. 80, s. 292–301, říj. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.019.
- [51] B. Łosiewicz, M. Martin, C. Lebouin, a A. Lasia, „Kinetics of hydrogen underpotential deposition at ruthenium in acidic solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, roč. 649, č. 1, s. 198–205, lis. 2010, doi: 10.1016/j.jelechem.2010.04.002.
- [52] Y. V. Yakovlev, J. Nováková, P. Kůš, T. N. Dinhová, I. Matolínová, a V. Matolín, „Highly developed nanostructuring of polymer-electrolyte membrane supported catalysts for hydrogen fuel cell application”, *Journal of Power Sources*, roč. 439, s. 227084, lis. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227084.
- [53] NIST, „XPS, Pt”, 2012.
https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retrieve_x_dat&Elm=Pt (viděno 23. duben 2023).
- [54] M. C. Biesinger, „New Ruthenium 3d and 3p Characterization”, *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages*, 2021.
<http://www.xpsfitting.com/2015/10/new-ruthenium-3d-and-3p-characterization.html> (viděno 23. duben 2023).
- [55] D. J. Morgan, „Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials”, *Surface and Interface Analysis*, roč. 47, č. 11, s. 1072–1079, 2015, doi: 10.1002/sia.5852.
- [56] „Ruthenium | XPS Periodic Table - CZ”.
<https://www.thermofisher.com/uk/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/ruthenium.html> (viděno 7. červenec 2023).

- [57] „Oxygen | XPS Periodic Table - CZ”.
<https://www.thermofisher.com/uk/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/oxygen.html> (viděno 7. červenec 2023).
- [58] NIST, „XPS, C”, 2012.
https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=C (viděno 23. duben 2023).
- [59] „NIST XPS Database Detail Page”.
<https://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=31699> (viděno 7. červenec 2023).
- [60] „Platinum”. <http://www.xpsfitting.com/2012/01/platinum.html> (viděno 8. červenec 2023).
- [61] „Spin Orbit Splitting”. <http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html> (viděno 9. červenec 2023).
- [62] N. Bogolowski, S. Huxter, A.-E.-A. A. Abd-El-Latif, G. A. Attard, a H. Baltruschat, „Copper underpotential deposition on Ru quasi-single-crystal films”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, roč. 646, č. 1–2, s. 68–74, čvc. 2010, doi: 10.1016/j.jelechem.2010.02.023.
- [63] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, a J. McBreen, „Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies”, *J. Phys. Chem.*, roč. 99, č. 13, s. 4577–4589, bře. 1995, doi: 10.1021/j100013a032.
- [64] I. N. Leontyev *et al.*, „Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: X-ray diffraction analysis and theoretical considerations”, *RSC Advances*, roč. 4, č. 68, s. 35959–35965, 2014, doi: 10.1039/C4RA04809A.
- [65] J. E. Greene, J. -E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, a D. B. Bergstrom, „Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering”, *Applied Physics Letters*, roč. 67, č. 20, s. 2928–2930, lis. 1995, doi: 10.1063/1.114845.
- [66] D. Chen *et al.*, „Ultra-high-performance core–shell structured Ru@Pt/C catalyst prepared by a facile pulse electrochemical deposition method”, *Sci Rep*, roč. 5, č. 1, s. 11604, srp. 2015, doi: 10.1038/srep11604.

- [67] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, a M. Al-Hada, „Size-dependent XPS spectra of small supported Au-clusters", *Surface Science*, roč. 608, s. 129–134, úno. 2013, doi: 10.1016/j.susc.2012.09.024.
- [68] C.-H. Chen *et al.*, „Ruthenium-Based Single-Atom Alloy with High Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution", *Advanced Energy Materials*, roč. 9, č. 20, s. 1803913, 2019, doi: 10.1002/aenm.201803913.
- [69] C. McCall, N. Dimitrov, a K. Sieradzki, „Underpotential Deposition on Alloys", *J. Electrochem. Soc.*, roč. 148, č. 6, s. E290, čer. 2001, doi: 10.1149/1.1371801.
- [70] N. Meddings *et al.*, „Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review", *Journal of Power Sources*, roč. 480, s. 228742, pro. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [71] L. Stratmann, „Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy".
- [72] J. Zhang a R. Datta, „Sustained Potential Oscillations in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with PtRu as Anode Catalyst", *J. Electrochem. Soc.*, roč. 149, č. 11, s. A1423, zář. 2002, doi: 10.1149/1.1511752.
- [73] B. A. Boukamp, „A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation", *J. Electrochem. Soc.*, roč. 142, č. 6, s. 1885, čer. 1995, doi: 10.1149/1.2044210.
- [74] „Degradation prediction of PEM fuel cell based on artificial intelligence | Elsevier Enhanced Reader".
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0360319920312416?token=A3821E7C75F7A0C71B5A8F1918C8ED8006F656BFE01A899D58E1534EA4531980D2C70C746F46F45FF70D6B8243260EEA&originRegion=eu-west-1&originCreation=20230430160917> (viděno 30. duben 2023).
- [75] M. Dhimish, R. G. Vieira, a G. Badran, „Investigating the stability and degradation of hydrogen PEM fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, roč. 46, č. 74, s. 37017–37028, říj. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.183.
- [76] R. J. K. Wiltshire *et al.*, „A PEM fuel cell for in situ XAS studies", *Electrochimica Acta*, roč. 50, č. 25, s. 5208–5217, zář. 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.05.038.

- [77] I. Martens *et al.*, „X-ray transparent proton-exchange membrane fuel cell design for in situ wide and small angle scattering tomography“, *Journal of Power Sources*, roč. 437, s. 226906, říj. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226906.

Seznam tabulek

Tabulka 1: parametry výkonu a času magnetronové depozice slitin platiny a ruthenia [4].....	32
Tabulka 2: parametry vnitřního uskupení a podmínek v komoře pro magnetronové naprašování	33
Tabulka 3: parametry pro leptání membrány.	34
Tabulka 4: Fitované parametry z grafu 4. V tabulce jsou obsažené mřížové parametry odpovídající FCC nebo HCP struktuře	36

Seznam obrázků

Obrázek 1: Fotografie grafitové bipolární desky s červeným gumovým těsněním	6
Obrázek 2: Ilustrace funkcí GDL ve vodíkovém palivovém článku.....	7
Obrázek 3: Nahoře chemické schéma molekuly Nafionu, dole ilustrace struktury membrány s vodním iontově vodivým kanálem.....	9
Obrázek 4: Vulkánový graf pro anodový katalyzátor [8].....	12
Obrázek 5: Vulkánový graf aktivity katalyzátoru pro ORR v závislosti na vazebné energii.....	13
Obrázek 6: Schematická reprezentace různých procesů ORR [17].	14
Obrázek 7: Schéma magnetronového naprašování z dvou hlavic zároveň [35]	18
Obrázek 8: Fotografie dvou magnetronových hlavic při depozici.	19
Obrázek 9: Schematický náčrt aparatury XRD.....	19
Obrázek 10: Ilustrace Braggova zákona. Tečky znázorňují atomovou krystalovou strukturu, na níž dopadají rentgenové paprsky pod úhlem θ . [29].....	20
Obrázek 11: Ilustrace fotoefektu v energiovém diagramu. [27]	21
Obrázek 12: Ilustrace měření technikou AFM pro kalibraci tloušťky d deponované vrstvy.	22
Obrázek 13: Interakce elektronového svazku s látkou.....	23
Obrázek 14: Ilustrace elektronové struktury atomu v situaci vyzáření charakteristického rentgenového záření.....	24
Obrázek 15: Závislost intenzity detekovaného záření na energii z měření EDX. V grafu jsou vyznačené charakteristické pozice píků Pt, Ru a C. Vzorek je Pt50Ru50.....	25
Obrázek 16: Vlevo detail na rotující elektrodu s vyznačenými proudočarami, vpravo je schematické znázornění aparatury pro RDE [45].	26
Obrázek 17: Závislost proudu na měřeném napětí vůči Ag/Cl referenční elektrodě měřeno v režimu cyklické voltametrie. Měřeno na platinové pracovní elektrodě. V obrázku je červeně vyznačena oblast nabíjení dvojvrstvy, v značí skenovací rychlost (100 mV/s) a C kapacitu. V grafu je vyznačená žlutá oblast pro odečtení plochy pro měření H_{upd}	27
Obrázek 18 : Ilustrace závislosti proudu na napětí při skenování napětí v RDE pro měření vzorků platiny a ruthenia v roztoku obsahující ionty mědi.	28

Obrázek 19: Stanice pro měření palivových článků.....	29
Obrázek 20: Náhradní schéma pro fitování impedanční spektroskopie vodíkového palivového článku.	30
Obrázek 21: Nyquistův graf pro palivový článek včetně očekávané změny při otravě CO.....	30
Obrázek 22: Snímek SEM membrány Nafion 212 upravené leptáním plazmou.	33
Obrázek 23: Snímky SEM série vzorků deponovaných na hladkou křemíkovou podložku (A-E) a Pt50Ru50 na elektrodě pro RDE (F) po měření 400 cyklů CV.	48

Seznam grafů

- Graf 1: Měření slitin metodou XRD. V grafu jsou vyznačeny pozice pro FCC strukturu platiny (červené přerušované čáry) a HCP ruthenia (modré přerušované čáry). Vzorky Pt, Pt75Ru25 a Pt50Ru50 vykazují FCC strukturu, zatímco Ru a Pt20Ru80 HCP. 35
- Graf 2: Spektra XPS Ru 3d a C 1s vynesena v závislosti na vazebné energii měřená pro vzorky Pt100 (A), Pt75Ru25 (B), Pt50Ru50 (C), Pt20Ru80 (D) a Ru100 (E). 39
- Graf 3: Spektra XPS Pt 4f vynesena v závislosti na vazebné energii měřená pro vzorky Pt100 (A), Pt75Ru25 (B), Pt50Ru50 (C), Pt20Ru80 (D) a Ru100 (E). 40
- Graf 4: Spektra XPS O 1s v závislosti na vazebné energii měřená pro vzorky Pt100 (A), Pt75Ru25 (B), Pt50Ru50 (C), Pt20Ru80 (D) a Ru100 (E). 41
- Graf 5: Závislost proudu na napětí. V grafu je vynesena oblast desorpce CO. Vzorky byly satureovány molekulami CO a linie pochází z prvního skenu po saturaci v roztoku syćeném N₂. 43
- Graf 6: Závislost hodnoty napětí maxima píkù desorpce CO. Hodnoty byly odečteny z grafu 8. Graf obsahuje černé body, které odpovídají hodnotám pro slitiny deponované magnetronem. Červený bod odpovídá měření elektrochemicky deponovaného ruthenia na platinový substrát označován jako Ru@Pt. 43
- Graf 7: závislost proudu na napětí pro desorpci monovrstvy mědi ze vzorku Pt100. V grafu jsou tři závislosti pro různé napětí z předchozí chronoampermetrie (10 minut). 45
- Graf 8: závislost proudu na napětí pro desorpci monovrstvy mědi z různých vzorkù po předchozí chronoampermetrii na hodnotě napětí 0,3 V (10 minut). 45
- Graf 9: Závislost plochy určené z různých měření v závislosti na koncentraci platiny ve vzorku. Měření označená jako 0,X V Cu odpovídají měření elektrochemické depozice Cu, H_{upd} je z měření plochy pomocí desorpce vodíku a body bez spojnice jsou měřeny na vzorku Ru@Pt. 46
- Graf 10: Měření závislosti proudu na napětí různých vzorkù pro určení plochy pomocí desorpce vodíku vlivem napětí. Od hodnot proudu je odečteno pozadí způsobené nabíjením dvojvrstvy. 46
- Graf 11: Poměr měřeného náboje pro měření při 0,45 V ku 0,3 V v závislosti na složení vzorku. Body odpovídající Pt75Ru25, Pt50Ru50 a Pt20Ru80 jsou proloženy

lineární regresí. Horizontální linie je na hodnotě odpovídající vzorku Ru@Pt a koncentrace 54 % byla odečtena z regrese..... 49

Graf 12: závislost napětí na článku na čase. Měřeno periodicky mezi měřeními impedanční spektroskopie. V grafu jsou vyznačeny okamžiky změny plynu přiváděného na anodu. Jako první byl na anodu přiváděn čistý vodík. Poté je v grafu zelená čára vyznačující vpuštění otravy a modrá vyznačuje okamžik vpuštění opět čistého paliva..... 50

Graf 13: Nyquistův graf s měřeními v průběhu otravy článku pomocí 25 ppm CO v H₂ přiváděného ho anodu. 51

Graf 14: Grafy závislostí R, a a Q na čase. Všechny závislosti jsou rozděleny na hodnoty odpovídající katodě (černě) a anodě (červeně). V grafu jsou vyznačeny okamžiky změny plynu přiváděného na anodu. Jako první byl na anodu přiváděn čistý vodík. Poté je v grafu zelená čára vyznačující vpuštění otravy a modrá vyznačuje okamžik vpuštění opět čistého paliva 52

Graf 15: Závislost napětí článku (Pt50Ru50 katalyzátor na anodě) na čase. Na článek se po 7 h střídaly přivedené plyny H₂ a H₂ + 100 ppm CO. Stálá proudová zátěž 200 mA/cm². 53

Graf 16: Napětí v částech cyklu v závislosti na pořadí. Černé body jsou průměry z ustálených hodnot napětí během přivodu H₂ na anodu. Červené body jsou průměry napětí na článku během přivádění H₂ + 100 ppm CO na anodu. Chybové úsečky jsou standardní výchylka vypočtená z průměru..... 54

Seznam použitých zkratek

AFM – mikroskopie atomárních sil (z anglického *Atomic Force Microscopy*)

CA – chronoampermetrie

CE – čítací elektroda (z anglického *Counter Electrode*)

CV – cyklická voltametrie

EDX – energiově disperzní rentgenová spektroskopie (z anglického *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*)

GCE – skleno – karbonová elektroda (z anglického *Glassy Carbon Electrode*)

GDL – plynově difúzní vrstva (z anlického *Gas Difusion Layer*)

HER – redukční reakce vodíku (z anglického *Hydrogen Evolution Reaction*)

HOR – oxidační reakce vodíku (z anglického *Hydrogen Oxidation Reaction*)

NAP-XPS –rentgenová foto-elektronová spektroskopie v téměř ambientním tlaku (z anglického *Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

OOR – oxidace kyslíku (z anglického *Oxygen Oxidation Rection*)

PEIS – napěťově modulovaná elektrochemická impedanční spektroskopie (z anglického *Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

RDE – rotační disková elektroda (z anglického *Rotating Disk Electrode*)

RE – referenční elektroda (z anglického *Reference Electrode*)

SAXS – rentgenový rozptyl pod malým úhlem (z anglického *Small Angle X-ray Scattering*)

SEM – skenovací elektronový mikroskop (z anglického *Scanning Electron Microscopy*)

STM – skenovací tunelová mikroskopie (z anglického *Scanning Tuneling Microscopy*)

VB – valenční pás (z anglického: *Valence Band*)

WAXS – širokouhlý rentgenový rozptyl (z anglického *Wide Angle X-ray Scattering*)

WE – pracovní elektroda (z anglického *Working Electrode*)

XPS – rentgenová foto-elektronová spektroskopie (z anglického *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRD – rentgenová difrakce (z anglického: *X-ray Diffraction*)