Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Klára Ševčíková

Studium katalytických vlastností systému oxid ceru - kov

Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
Studijní program: fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Obsah

1. Úvod....5
    1.1 Úvod do problematiky....5
    1.2 Současný stav problematiky....6
    1.3 Motivace a cíle práce....8
2. Teoretický úvod....9
    2.1 Katalýza a povrchové reakce....9
        2.1.1 Reakce v ustáleném stavu....10
        2.1.2 Reakce v přechodovém stavu....11
    2.2 Použité experimentální metody....11
        2.2.1 Termodesorpční spektroskopie....11
        2.2.2 Molekulární svazky....13
        2.2.3 Fotoelektronová spektroskopie....15
    2.3 Metody přípravy vzorků....18
        2.3.1 Magnetronové naprašování....18
        2.3.2 Vakuové napařování....19
3. Experiment....21
    3.1 Aparatura....21
    3.2 Vzorky a jejich příprava....23
    3.3 Popis experimentu....25
4. Výsledky měření a diskuze....27
    4.1 CeO_x....27
    4.2 Rh Depozice....30
    4.3 Adsorpce a desorpce CO....34
    4.4 Povrchové reakce....42
        4.4.1 Reakce v přechodovém stavu....42
        4.4.2 Reakce v ustáleném stavu....46
5. Závěr....58
6. Seznam použité literatury....60

Tímto děkuji svému vedoucímu diplomové práce, Doc. RNDr. Václavu Nehasilovi, Dr., za jeho nadšení, s jakým k vedení práce přistupoval, a za jeho ochotně poskytnutou pomoc při měření, interpretaci naměřených dat i při řešení nejrůznějších problémů, na které jsme během práce narazili. Dále děkuji Mgr. Michalovi Václavů za přípravu všech proměřovaných vzorků, Mgr. Tatianě Zahoranové a Mgr. Igorovi Píšovi za pomoc při měření a vytvoření příjemného pracovního prostředí v laboratoři. Tímto také děkuji Grantové agentuře UK za poskytnutí finanční podpory v rámci grantu č. 90409, která umožnila prezentaci některých výsledků dosažených v rámci této práce.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 22. dubna 2010 Bc. Klára Ševčíková

Název práce: Studium katalytických vlastností systému oxid ceru – kov
Autor: Bc. Klára Ševčíková
Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
e-mail vedoucího: nehasil@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: Rh/CeO_x je vhodný systém pro třícestnou katalýzu, kvůli čemuž se hojně využívá při omezování automobilových emisních plynů. Aktivita katalyzátoru závisí zejména na oxidačním stavu a struktuře CeO_x. Tato práce je zaměřena na studium oxidace CO a reaktivity systému obsahujícího polykrystalickou vrstvu oxidu ceru připravenou metodou magnetronového naprašování, která se svými vlastnostmi blíží reálnému katalyzátoru. Rhodium bylo napařeno na vrstvy CeO_x s různou mírou redukce. K analýze systému byly použity metody molekulárních svazků (MB), termodesorpční spektroskopie (TDS) a fotoelektronové spektroskopie (XPS).

Během povrchových reakcí molekulárních svazků CO a O_2 v ustáleném stavu a v teplotním intervalu 300 K až 800 K byly pozorovány tři reakční stavy CO_2. Díky experimentům se změnou poměru proudů CO a O_2 a s izotopicky značkovaným $^{13}C^{16}O$ jsme určili vliv jednotlivých rekačních mechanismů na celkovou produkci CO_2 a navrhli popis procesu reakce pro všechny stavy. Polykrystalický oxid ceru přitom v těchto mechanismech hraje klíčovou roli díky své schopnosti přijímat nebo uvolňovat kyslík a díky snadné migraci kyslíku z vrstvy CeO_x na rhodiové částice, kde je tento kyslík dostupný pro reakce s CO.
Klíčová slova: Oxid ceru, rhodium, oxidace CO, XPS.

Title: Study of catalytic properties of cerium oxide – metal system
Author: Bc. Klára Ševčíková
Department: Department of Surface and Plasma Science
Supervisor: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
Supervisor's e-mail address: nehasil@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: System of cerium oxide and rhodium is used extensively in automotive emission control as a material suited for three-way catalysis. The prime for the activity of this catalyst is the oxidation state and a structure of CeO_x. This study is focusing on CO oxidation and reactivity of the systems composed of polycrystalline layers of cerium oxide prepared by magnetron sputtering which approach well the real catalysts with their chemical and structural properties. Rhodium was evaporated on various CeO_x layers differing in the oxygen concentration. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to characterize an electronic and chemical state of a surface. Its reactivity toward CO was observed by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Molecular Beams (MB).

During steady – state reactions of CO and O_2 molecular beams in temperature interval of 300 K – 770 K, there were observed three reaction mechanisms of CO_2. Through the developement of reactivity of a catalyst caused by changes of partial pressure of O_2 and by using isotopic labeled $^{13}C^{16}O$, we can distinguish contributions of separate mechanisms to the total yield of CO_2 and suggest the process of reactions. Polycrystalline cerium oxide plays the kye role due to its ability to release and adopt oxygen and due to the facility of oxygen migration through the CeO_x layer to Rh particles where it is available for reaction with CO.
Keywords: Cerium oxide, Rhodium, CO oxidation, XPS.

Kapitola 1
Úvod

Tato práce je rozčleněna na pět základních kapitol. V první kapitole je předestřen úvod do problematiky katalyzátorů, současný stav problematiky zkoumaného systému a motivace a cíle této diplomové práce. Ve druhé kapitole je uvedeno stručné pojednání o teorii heterogenní katalýzy, přehled a popis použitých experimentálních metod, jako je fotoelektronová spektroskopie, molekulární svazky a termodesorpční spektroskopie, a dále jsou zde uvedeny metody využívané pro přípravu vzorků. Třetí kapitola se věnuje konkrétnímu experimentálnímu uspořádání, tedy aparatuře, v níž probíhala měření, použitým vzorkům a popisu jednotlivých experimentů. Čtvrtá kapitola obsahuje dosažené výsledky. Je rozčleněna do čtyř podkapitol, ve kterých jsou uvedeny výsledky týkající se určité problematiky společně s diskuzí na dané téma. Celkové shrnutí této práce je obsahem páté kapitoly.

1.1 Úvod do problematiky

V současné společnosti stále stoupá spotřeba energie společně s množstvím a možnostmi průmyslové výroby. Díky tomu však roste i produkce zplodin při nejrůznějších procesech spojených s tímto trendem, jako je například výroba elektrické energie nebo výroba průmyslových produktů a jejich transport. Vzhledem ke vzrůstajícím požadavkům na kontrolu a omezování emisních plynů kvůli ochraně životního prostředí se tedy také rozšiřuje použití katalyzátorů. Katalyzátorem je přitom míněna látka, která ovlivňuje průběh a rychlost chemické reakce a sama se jí neúčastní. Masivně se katalyzátory používají zejména v automobilovém průmyslu, kde dochází k emisi jedovatých oxidů dusíku NO_x, CO a nenasycených uhlovodíků H_xC_y.

Gandhi a kol. ve své publikaci shrnují vývoj automobilových katalyzátorů [1]. Ty jsou většinou tvořeny částicemi kovu aktivního katalyzátoru nesenými na vhodném

substrátu. Výzkumy systémů vhodných pro katalýzu emisních plynů se zpočátku zaměřovaly na takzvané základní kovy, jakými je Ni, Cu, Fe, Co nebo Mn. Ukázalo se však, že tyto kovy postrádají vlastní reaktivitu, trvanlivost a odolnost vůči „otravování“ katalyzátoru meziprodukty reakce, které jsou vyžadovány v automobilových aplikacích. Vzácné kovy se naopak v porovnání se základními kovy vykazovaly výbornou teplotní stabilitou, menší tendencí k interakci se substrátem a zejména výrazně slabší reaktivitou vůči síře obsažené mezi reaktany. Jelikož Ir, Ru a Os tvoří nestabilní a těkavé oxidy, bylo další studium zaměřeno na systémy obsahující vzácné kovy skupiny platiny.

Zpočátku se používaly takzvané dvoulůžkové, neboli tandemové řízené katalyzátory (Dual – Bed Catalyst), kde v prvním kroku docházelo k redukci NO_x a ve druhém k oxidaci CO a nenasycených uhlovodíků za použití sekundárního zdroje vzduchu injektovaného na oxidační lůžko. Tvorba NH_3 na redukčním lůžku přitom nemohla být tolerována, jelikož na oxidačním lůžku by docházelo k opětovné tvorbě NO_x. Bylo pozorováno, že nejvyšší selektivitu vůči tvorbě N_2 má z uvažovaných vzácných kovů rhodium.

V průběhu 80. let došlo díky striktnějším požadavkům při katalýze NO_x k přechodu na takzvané třícestné katalyzátory (Three – Way Catalysts, TWC), kde dochází současně k oxidaci CO a nenasyscených uhlovodíku H_xC_y a k redukci oxidů dusíku NO_x. Zároveň došlo ke zjednodušení systémů katalyzátoru a injekce vzduchu. Gandhi a kol. uvádí, že i v tomto případě se jeví jako nejlepší kov rhodium [1]. Platina nebo paladium totiž projevují vyšší tendenci k otravě katalyzátoru sírou nebo olovem přítomnými mezi emisními plyny. Pro substrát se přitom nejčastěji používala směs oxidů ceru CeO_x a oxidu zirkonu ZrO_2 s velkým efektivním povrchem.

Postupně se katalyzátory stávaly stále komplexnějšími systémy díky rostoucím nárokům na kontrolu emisních plynů zejména v oblasti startu reakce za nízkých teplot a na životnost katalyzátorů. Takovéto systémy většinou obsahují několik vzácných kovů nesených na různých fázích substrátu, které obsahují rozličné příměsi a stabilizátory pro zajištění delší životnosti a vysoké aktivity katalyzátoru [1].

1.2 Současný stav problematiky

Předkládaná práce je zaměřena na studium katalytických vlastností systému oxidu ceru a rhodia při oxidaci CO. Jak již bylo zmíněno, tyto materiály jsou

základními složkami běžně používaných katalyzátorů, díky jejich vhodným vlastnostem pro třícestnou katalýzu. Studie zabývající se Rh/CeO_2 ukázaly, že na tomto systému dochází na rhodiových částicích k redukci NO_x s účinností ~ 99 % a k oxidaci CO až s 30 % účinkem [2]. Oxidace nenasycených uhlovodíků, například C_2H_4 v případě [3], je na tomto systému také téměř stoprocentní.

Oxid ceru se v katalyzátorech používá jako substrát díky tomu, že podporuje aktivitu vzácných kovů [1] a zejména díky tomu, že se vyskytuje ve dvou stabilních stavech, Ce_2O_3 a CeO_2. Mezi nimi může velmi snadno přecházet a uvolňovat nebo přijímat tak kyslík a poskytovat jej do reakcí, nebo jej naopak z reakcí odebírat [4 – 6]. Směs těchto dvou oxidů, o které bude nadále referováno jako o oxidu ceru a která bude označována jako CeO_x, se tedy na katalýze aktivně podílí. Bylo pozorováno, že při reakcích na systémech s CeO_x, kdy docházelo pouze k oxidaci nebo redukci reaktantů, se snižovala účinnost reakce v důsledku ochuzování oxidu ceru o kyslík, respektive v blokování adsorpčních pozic pro reaktanty přebytečným kyslíkem [2]. CeO_x je tedy vhodným materiálem pro třícestnou katalýzu, při níž dochází ke spotřebovávání kyslíku při oxidaci a naopak při redukční reakci je kyslík oxidu ceru dodáván.

Rh/CeO_x bylo již předmětem mnoha studií, ale převážně se jednalo o modelové, vysoce orientované systémy [2, 7 – 10]. Bylo pozorováno, že schopnost poskytovat kyslík do reakcí je značně závislá na struktuře oxidu ceru [10, 11]. Schopnost migrace kyslíku ve vysoce orientovaném CeO_x je výrazně slabší než u částečně narušených a polykrystalických vzorků.

Při oxidaci CO je také podstatná míra redukce oxidu ceru. Tímto parametrem je označen poměr složek Ce_2O_3 a CeO_2 v celém systému. Bylo pozorováno, že při adsorpci CO na povrch Rh/CeO_x může část adsorbovaných molekul disociovat [9]. Experimenty s izotopicky značkovaným CO ($^{13}C^{18}O$) ukázaly, že samotné produkty disociace se mohou podílet na reakcích [8]. Procento disociovaných molekul je přitom závislé na míře redukce oxidu ceru. Pro systémy s vysoce redukovaným oxidem ceru je toto procento výrazně vyšší (~ 60 %) než pro oxidované CeO_x (~ 2 %) [8, 9]. Dále bylo pozorováno, že k adsorpci oxidu uhelnatého dochází za nízkých tlaků prakticky pouze na rhodiových částicích, a nikoliv na CeO_x [7, 12].

1.3 Motivace a cíle práce

Jak již bylo uvedeno v kapitolách 1.2 a 1.3, tato práce se zabývá studiem katalytických vlastností systému oxidu ceru a rhodia se zaměřením na oxidaci CO. Systémy Rh/CeO_x s vrstvami oxidu ceru připravenými metodou magnetronového naprašování se přitom jeví jako ideální modelové systémy pro zkoumání oxidace CO. Takto připravené systémy se svými vlastnostmi blíží k reálným katalyzátorům a jejich studium by tedy mohlo přispět k porozumění procesů probíhajících při katalytických reakcích. Literatura naznačuje [10, 11], že schopnost migrace kyslíku v této modifikaci oxidu ceru je také výrazně vyšší než u vysoce orientovaných vrstev. Procento disociace adsorbovaných molekul na Rh/CeO_x s oxidovaným CeO_x je také výrazně vyšší než u orientovaných systémů a činí ~ 40 % [13]. Tyto efekty se mohou zásadně projevit na reaktivitě systémů.

Cílem této práce je popsat katalytické vlastnosti systémů Rh/CeO_x s vrstvami oxidu ceru připravenými metodou magnetronového naprašování a s různými vlastnostmi, jako je například míra redukce nebo struktura. Studium se zaměřuje zejména na oxidaci CO, a tedy na určení parametrů adsorpce a desorpce oxidu uhelnatého a popis reakčních mechanismů. Pro porovnání se také zabýváme vysoce orientovanými systémy $Rh/CeO_x(111)/Cu(111)$. Dalším cílem je určit vliv kyslíku z oxidu ceru na reaktivitu těchto systémů.

Kapitola 2
Teoretický úvod

2.1 Katalýza a povrchové reakce

Katalýza je definována jako chemická reakce za působení katalyzátoru, který ovlivňuje její průběh a sám se při reakci nespotřebovává. Je rozdělována na homogenní a heterogenní. Při homogenní katalýze se reaktanty i katalyzátor nacházejí ve stejné fázi, při heterogenní katalýze ve fázi odlišné. Jelikož je diplomová práce zaměřena na reaktivitu povrchu pevné látky vůči plynům, bude nadále zmiňována pouze katalýza heterogenní. Klíčovými kroky katalýzy je přitom adsorpce reaktantů na povrchu katalyzátoru, povrchová reakce a desorpce reakčních produktů.

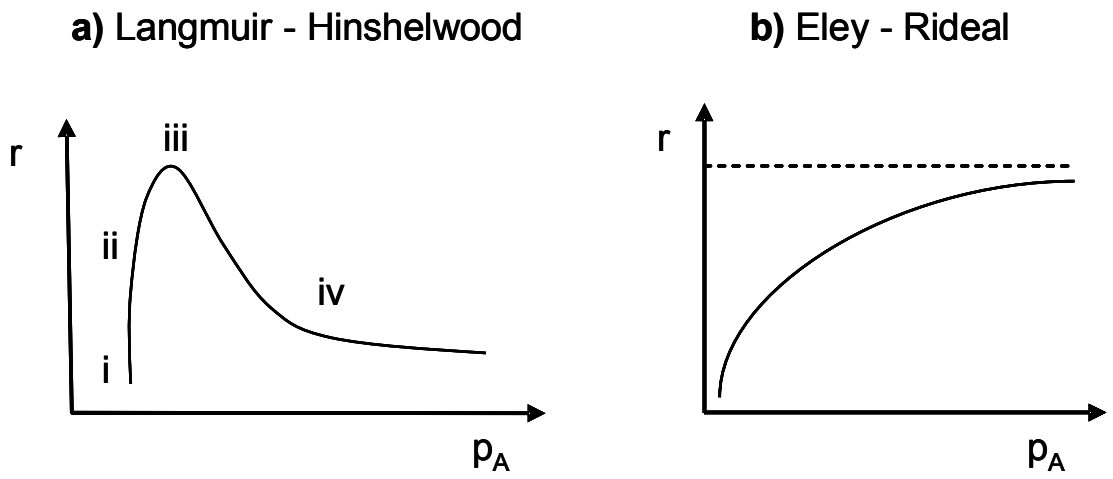
Koadsorpce, tedy současná adsorpce daných reaktantů na povrchu, je ovlivněna silou interakce mezi jednotlivými adsorbáty. Nadále uvažujeme pouze dva reaktanty A a B. Pokud je interakce stejných adsorbátů $A - A$ nebo $B - B$ silnější než interakce mezi odlišnými adsorbáty, $A - B$, jedná se o kompetitivní adsorpci. Při ní dochází ke tvorbě domén jednotlivých adsorbátů. K reakci $A + B \rightarrow AB$ může docházet pouze na hranicích domén, a reakce tedy není efektivní. Převládá-li naopak interakce mezi různými adsorbáty $A - B$, adsorbáty jsou rovnoměrně promíšeny a reakce může probíhat na celém aktivním povrchu katalyzátoru.

K povrchové reakci může docházet dvěma následujícími způsoby. Jestliže je k reakci nutná adsorpce obou reaktantů na povrchu katalyzátoru, jedná se o případ Langmuir – Hinshelwood, který je znázorněn na obrázku 1a. Na reakční křivce můžeme vyznačit čtyři typické fáze.

i) Při malých tlacích p_A řevládá na povrchu reaktant B, který zaplňuje většinu adsorpčních pozic a brání adsorpci reaktantu A. Reakce je slabá.
ii) Reakcí dochází ke zvýšení počtu volných adsorpčních pozic pro reaktant A, reakce je intenzivnější.
iii) Poměr reaktantů na povrchu je v optimálním, stechiometrickém poměru, reakce

je nejintenzivnější.

iv) S narůstajícím tlakem p_A postupně roste povrchová koncentrace reaktantu A, rekace slábne.



Obrázek 1: Průběh reakce Langmuir - Hinshelwood a Eley - Rideal při p_B = konst.

Další možností povrchové reakce je případ Eley – Rideal. Při této reakci dochází k adsorpci reaktantu B, zatímco A na povrchu neadsorbuje. K reakci dochází, pokud reaktant A v plynné fázi narazí na adsorbovaný reaktant B. Z obrázku 1b je vidět, že reakční křivka stoupá se zvětšujícím se tlakem p_A, jak roste pravděpodobnost interakce s reaktantem B. Křivka ale nepřesáhne určitou hodnotu. Toto omezení je způsobeno saturačním pokrytím povrchu reaktantem B při daném p_B, při němž jsou zaplněny všechny adsorpční pozice přístupné danému plynu na tomto povrchu.

Studium povrchových reakcí se provádí dvěma základními způsoby, a to v ustáleném nebo přechodovém stavu.

2.1.1 Reakce v ustáleném stavu

Pokud udržujeme konstantní tlak reakčních plynů a měníme teplotu zkoumaného vzorku, jedná se o povrchovou reakci v ustáleném stavu (Steady – State Reaction). Produkty reakce detekujeme vhodným hmotnostním spektrometrem v závislosti na čase a na teplotě. Z charakteristik reakční křivky je možno určit mechanismus reakce v závislosti na teplotě.

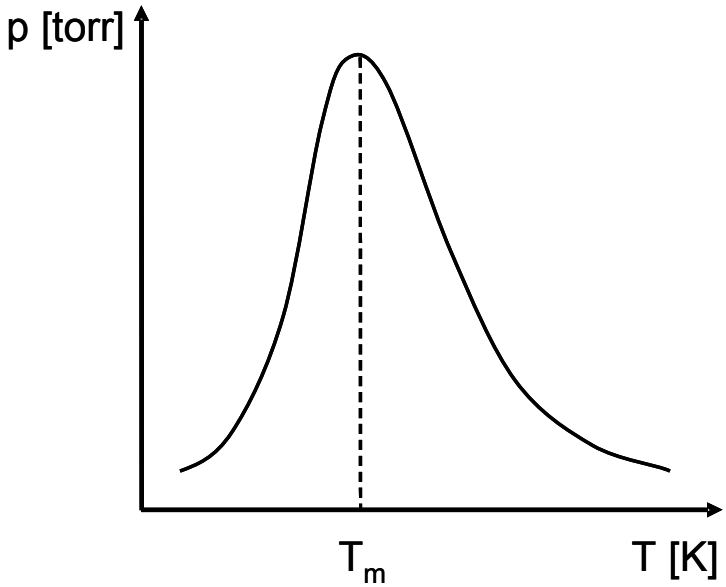
2.1.2 Reakce v přechodovém stavu

Pokud měníme tlak p_A jednoho z reakčních plynů, zatímco teplotu a tlak druhého reakčního plynu p_B udržujeme konstantní, o povrchové reakci $A + B \rightarrow AB$ hovoříme jako o reakci v přechodovém stavu (Transition – State Reaction). V případě, že reaktant A na zkoumaném povrchu adsorbuje, je změna tlaku p_A simulována například následujícím uspořádáním. Na čistém povrchu zkoumaného vzorku dosáhneme expozicí plynu A saturačního pokrytí. Udržujeme konstantní tlak p_B a konstantní teplotu a případné reakční produkty zaznamenáváme pomocí hmotnostního spektrometru. Díky probíhající reakci se mění pokrytí povrchu, tedy koncentrace reaktantu A na povrchu. Jelikož koncentrace adsorbátu je závislá na tlaku plynu, získáme stejný výsledek, jako bychom měnili tlak p_A.

2.2 Použité experimentální metody

2.2.1 Termodesorpční spektroskopie

Termodesorpční spektroskopie (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS, někdy také uváděná jako Temperature – Programmed Desorption, TPD) je měřicí metoda, jejíž princip je založen na definovaném ohřívání vzorku, při němž je zaznamenáván průběh celkového nebo parciálního tlaku v čase. O takto získané závislosti hovoříme jako o desorpčním spektru. Z desorpčního spektra a z charakteristik vakuového systému lze výpočtem získat průběh desorpční rychlosti v závislosti na teplotě, tzv. spektrum desorpční rychlosti, jež je schématicky znázorněno na obrázku 2. Z jeho tvaru můžeme určit některé důležité parametry adsorpce a desorpce, jako je počet různých desorpčních stavů, jejich desorpční energie, řád a předexponenciální faktor desorpce nebo pokrytí povrchu adsorbátem. Termodesorpční spektroskopií se zabývají například práce [14] a [15], které uvádí charakteristiky této metody a základní postupy vyhodnocení experimentu.



Obrázek 2: Spektrum desorpční rychlosti.

Existují dvě varianty průběhu desorpčního experimentu a rozdělují se podle charakteristické čerpací doby systému τ, kterou definujeme jako podíl objemu systému a jeho čerpací rychlosti. Pokud je tato čerpací doba veliká, desorpční rychlost r je přímo úměrná časové derivaci odchylky p^* naměřeného tlaku od tlaku v rovnovážném stavu

$$\tau \rightarrow \infty, r(t) \propto \frac{dp^*}{dt} \quad . \tag{1}$$

Tuto aproximaci můžeme použít při rychlém ohřevu, nebo pokud je čerpací rychlost velmi malá, což odpovídá metodě žhavého vlákna [15].

Pokud je naopak charakteristická čerpací doba velmi malá,

$$\tau \rightarrow 0, r(t) \propto p^* \quad , \tag{2}$$

desorpční rychlost je přímo úměrná tlaku. Tento případ nastává většinou pro pomalé ohřevy a odpovídá termodesorpční spektroskopii.

Pokud lze použít jedno z těchto přiblížení a známe-li předpis pro závislost teploty na čase, můžeme podle příslušného vztahu ((1), nebo (2)) přepočítat závislost tlaku na čase na závislost desorpční rychlosti na teplotě. Pro desorpční rychlost platí Polanayi – Wignerova rovnice (viz [14, 15])

$$r(t) = \frac{-d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n \mathrm{e}^{\frac{-E_{Des}}{RT}} \quad , \tag{3}$$

kde n je řád desorpce, θ pokrytí povrchu (molekula/cm^2), E_{Des} je aktivační energie desorpce (kJ/mol), ν označuje předexponenciální faktor desorpce a T teplotu. Desorpční energie E_{Des} i předexponenciální faktor desorpce ν jsou však díky vzájemnému působení

adsorbovaných částic obecně závislé na pokrytí θ. Parciální tlaky jsou navíc většinou měřeny hmotnostním spektrometrem, který díky svému umístění v aparatuře zaznamenává nezkresleně pouze tvar desorpčního spektra, tedy hodnoty úměrné skutečnému parciálnímu tlaku desorbované látky. Parametry desorpce a adsorpce je tedy třeba určit pouze z tvaru desorpčních křivek. Například z plochy desorpčního píku je možno stanovit relativní množství desorbovaných částic. Odlišné adsorpční stavy pro chemisorpci, fyzisorpci nebo rozličné adsorpční pozice lze naopak rozpoznat podle různých desorpčních energií, tedy podle polohy maxima desorpčního píku daného stavu.

Budeme-li uvažovat lineární nárůst teploty s časem $T = T_0 + \beta t$, kde β značí rychlost teplotního nárůstu (K/s), a navíc budeme předpokládat, že aktivační energie desorpce je nezávislá na pokrytí θ, můžeme z rovnice (3) určit teplotu T_m, při níž je desorpční rychlost maximální. Redhead ve své publikaci uvádí [14], že pro první řád desorpce, konstantní E_{Des} a dané ν je T_m nezávislá na pokrytí. Desorpční energii tak můžeme určit přímo ze změřené T_m (viz obrázek 2) podle vztahu (viz [14])

$$\frac{E_{Des}}{RT_m} = \ln\left(\frac{\nu_1 T_m}{\beta}\right) - 3{,}64 \quad . \tag{4}$$

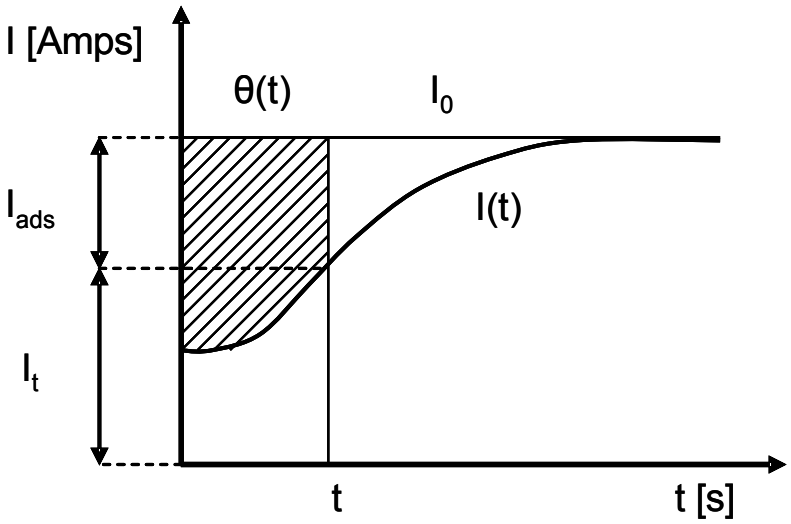
Pokud poměr ν_1/β leží mezi 10^8 a 10^{13} K^{-1}, je tento vztah splněn s odchylkou menší než 1,5%.

2.2.2 Molekulární svazky

Metoda molekulárních svazků (Molecular Beam, MB) je založena na expozici vzorku svazkem molekul plynu o konstantním proudu. Lze ji použít pro sledování kinetiky adsorpce nebo pro měření koeficientů ulpění dopadajících molekul na vzorek v průběhu adsorpce [16].

Pouštíme-li na vzorek svazek molekul o konstantním proudu I_0, některé molekuly na něm adsorbují a jiné se od něj odráží. Pravděpodobnost adsorpce dané molekuly na povrchu zkoumané látky v daném okamžiku se nazývá koeficient ulpění a je obecně závislý na morfologii povrchu a na jeho pokrytí adsorbátem. Proud $I(t)$ odražených molekul je zaznamenáván pomocí vhodného hmotnostního spektrometru jakožto funkce času. Schéma takovéto adsorpční křivky je znázorněno na obrázku 3. Po určitém čase dojde k saturaci povrchu. V takovém případě má proud odražených částic

stejnou velikost jako proud částic dopadajících, $I(t)=I_0$, a adsorpční křivka se vyrovnává.



Obrázek 3: Adsorpční křivka.

Při dopadu molekulového svazku na povrch vyplývá ze zachování počtu částic vztah

$$I_0=\frac{d\,\theta(t)}{dt}+I(t)=sI_0+I(t) \quad , \tag{5}$$

kde $d\,\theta(t)/dt=sI_0$ je rychlost adsorpce a s je koeficient ulpění. V daném čase t jej lze vyjádřit jako poměr proudu I_{ads}, který je na vzorku adsorbován, a konstantního proudu I_0, který na vzorek dopadá. Z rovnice (5) tedy vyplývá vztah

$$s(t)=\frac{I_{ads}}{I_0}=\frac{I_0-I(t)}{I_0} \quad . \tag{6}$$

Časová závislost koeficientu ulpění může být převedena na závislost na relativním pokrytí θ_{rel}, které je definováno jako poměr pokrytí v čase t a pokrytí v čase, kdy je na vzorku dosaženo saturačního pokrytí,

$$\theta_{rel}=\theta(t)/\theta_\infty \quad . \tag{7}$$

Na obrázku 3 je plocha odpovídající pokrytí $\theta(t)$ v čase t vyznačena jako vyšrafovaná oblast, pokrytí θ_∞ pak odpovídá celá oblast mezi adsorpční křivkou $I(t)$ a konstantou I_0. Podle [16] totiž platí

$$\theta(t)\propto\int_0^t(I_0-I(t))dt \quad , \tag{8}$$

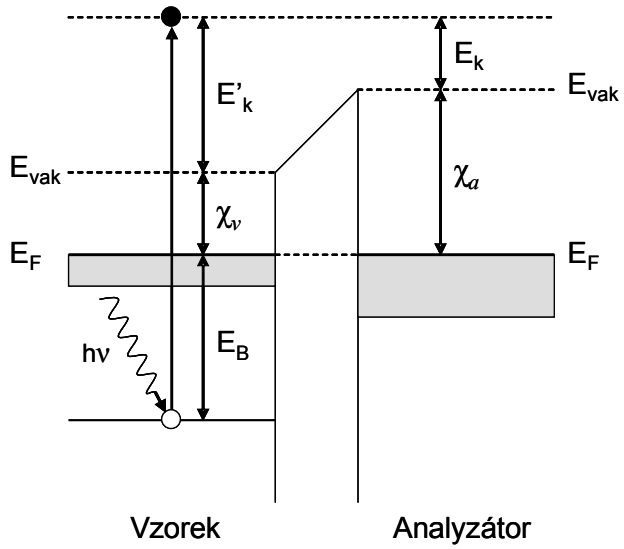
$$\theta_\infty\propto\int_0^\infty(I_0-I(t))dt \quad . \tag{9}$$

2.2.3 Fotoelektronová spektroskopie

Fotoelektronová spektroskopie využívající měkké röntgenové záření (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) je metoda založená na vnějším fotoefektu. Při tomto procesu dochází k interakci fotonu se zkoumanou látkou, excitaci elektronu na některé z elektronových hladin a jeho následné emisi. Z bilanční rovnice (viz obrázek 4) pak můžeme stanovit kinetickou energii elektronu E'_k

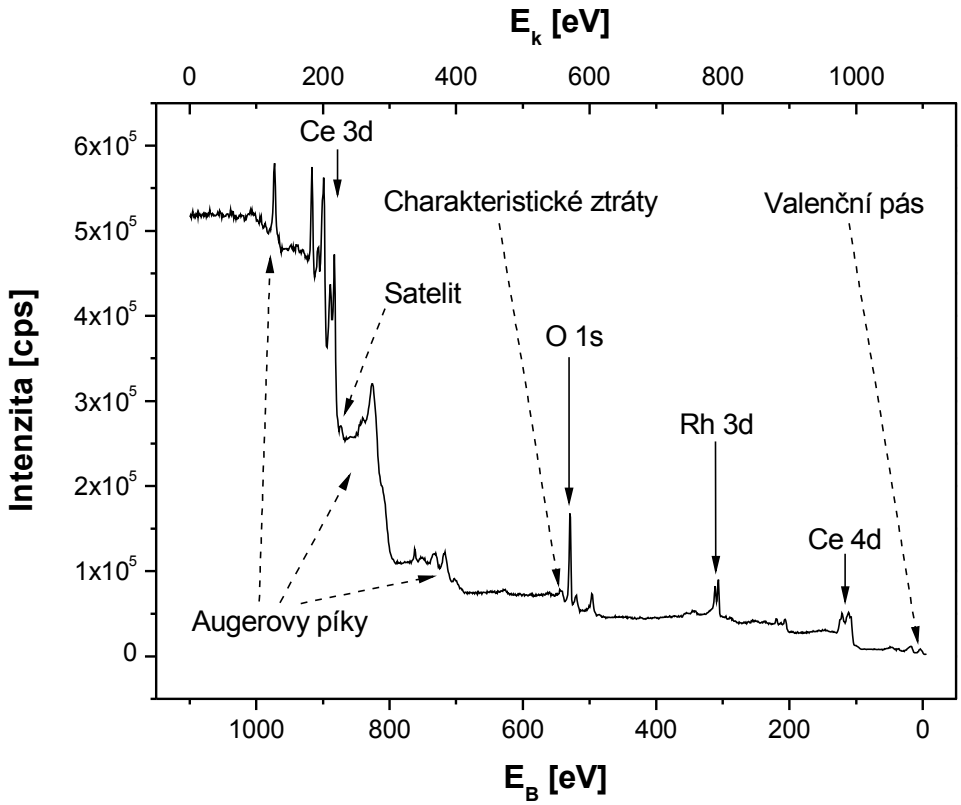
$$E_k' = h\nu - E_B - \chi_v \quad , \tag{10}$$

kde $h\nu$ je energie fotonu, E_B je vazebná energie elektronu, což je energetická odlehlost příslušné elektronové hladiny od Fermiho meze E_F, a χ_v je výstupní práce vzorku, která je definována jako minimální energie, kterou je třeba dodat elektronu, aby byl excitován z Fermiho hladiny na hladinu vakua E_{vak} [17]. Jelikož vazebné energie jsou charakteristické pro každou látku, je tato metoda vhodná pro určování chemického složení a stavu povrchu vzorku.



Obrázek 4: Schéma vnějšího fotoefektu.

Pravděpodobnost, že elektron na určité energetické hladině absorbuje kvantum energie fotonu, je ovlivněna hustotou obsazených stavů dané hladiny a účinným průřezem interakce dopadajícího záření a elektronového obalu dané látky. Jelikož tedy měřené elektronové spektrum odráží koncentraci atomů dané látky na povrchu, je fotoelektronová spektroskopie metodou umožňující jak kvalitativní, tak kvantitativní analýzu zkoumané látky s povrchovou citlivostí několika monovrstev v závislosti na materiálu a energii elektronů.



Obrázek 5: Příklad širokého fotoelektronového spektra pro Rh/CeO_x/Si – 2, AlKα. Spodní osa je vynesena ve vazebných energiích, horní osa je v kinetických energiích.

Předpokládáme-li monochromatičnost zdroje röntgenova záření a známe-li výstupní práci vzorku, můžeme analyzováním emitovaných elektronů podle jejich kinetické energie získat fotoelektronové spektrum (viz obrázek 5). Toto spektrum tedy odpovídá závislosti četnosti emitovaných elektronů o určité kinetické energii na enerii vazebné. Předpoklad monochromatičnosti svazku je poměrně dobře splněn, jestliže je jako zdroj záření použita například hliníková, nebo hořčíková anoda. Výstupní práce vzorku je však ve většině případů neznámá a navíc proměnná veličina. V experimentálním uspořádání je však vzorek vodivě spojen s analyzátorem, přičemž dojde k vyrovnání Fermiho hladin celého systému (viz obrázek 4). Změřená kinetická energie má tedy hodnotu

$$E_k = h\nu - E_B - \chi_a \quad , \tag{11}$$

kde χ_a je výstupní práce analyzátoru, jejíž hodnota je konstatní pro dané zařízení.

Vztah (11) platí pouze za předpokladu, že proces fotoemise je elastický děj. Tomuto ději na spektru odpovídají intenzivní fotoelektronové linie, na obrázku 5

označené plnými šipkami. Ve skutečnosti ale také může při emisi elektronů docházet k rozličným energetickým ztrátám, například vlivem nepružných srážek. Úbytek kinetické energie elektronů emitovaných z určité energetické hladiny způsobuje na spektru zvýšení pozadí na vyšších vazebných energiích vůči píku příslušejícímu dané energetické hladině (viz obrázek 5). V těchto oblastech pozorujeme málo intenzivní píky příslušející elektronům, které utrpěly charakteristické ztráty energie, například při excitaci plazmonů.

Na nižších vazebných energiích se potom vyskytují satelity způsobené vedlejšími čarami zdroje röntgenového záření ($K\alpha_{2,3}$...). Na fotoelektronovém spektru můžeme také pozorovat poměrně složité struktury odpovídající přímému Augerovu jevu.

Fotoelektronové píky mohou být složeny z více linií. Díky spin – orbitální interakci dochází k rozštěpení hladin, což na spektru pozorujeme jako dublet píků s charakteristickým rozdílem energií (Rh 3d na obrázku 5). Vlivem emise elektronu, vlivem silového působení okolních atomů mříže, vlivem přesunu náboje například díky tvorbě chemické vazby nebo vlivem změny oxidačního stavu atomu dochází ke změně kinetické energie emitovaného elektronu. Tento efekt se na spektru projevuje jako energetický posun píků [17]. Díky tomu lze určit, v jakém chemickém okolí a stavu se daný atom nachází. Z poměru jednotlivých složek píku, které mohou vzniknout díky výše zmíněným jevům, je pak možno stanovit, jak se jednotlivé vlivy uplatňují. Například dojde-li k emisi elektronu, může dojít k relaxaci volných elektronů, nebo případnému částečnému zaplnění některé nezaplněné elektronové hladiny, přičemž tento stav nazýváme stavem konečným. Tyto elektrony efektivně odstiňují silové působení kladné „díry“ na emitovaný elektron, který má proto ve výsledném konečném stavu vyšší kinetickou energii než v případě bez stínění. Různý počet fotoelektronových píků nebo dubletů tedy odpovídá počtu možných konečných stavů (Ce 3d).

Jak již bylo zmíněno výše, lze z fotoelektronového spektra určit koncentraci jednotlivých složek systému. K tomu je zapotřebí provést kvantitativní analýzu spektra. Jedna z možností je metoda citlivostních faktorů. Jelikož je intenzita píku I_A prvku A přímo úměrná koncentraci x_A daného prvku [17], můžeme koncentraci prvku A na povrchu zkoumané látky vyjádřit jako

$$x_A = \frac{I_A}{I_A^{\infty}} \quad , \tag{11}$$

kde I_A^{∞} je intenzita píku čistého prvku A změřená při stejných podmínkách. Kvůli

problémům se získáváním intenzit I_A^∞, byl zaveden tzv. relativní citlivostní faktor c_A jako podíl intenzity píku čistého prvku A vůči intenzitě píku určitého čistého prvku Q

$$c_A = \frac{I_A^\infty}{I_Q^\infty} \quad . \tag{12}$$

Tyto hodnoty jsou tabelované. Koncentrace prvku A ve vícesložkové směsi je tedy

$$x_A = \frac{\frac{I_A}{c_A}}{\sum_{i=A,B,\ldots} \frac{I_i}{c_i}} \quad . \tag{13}$$

Suma ve jmenovateli přitom zahrnuje všechny prvky nacházející se ve směsi. Vztahy (11 – 13) platí za předpokladu, že se jedná o homogenní směs, což často není splněno. Určením koncentrace touto metodou se dopouštíme chyby řádově 10 %.

Pro odhadnutí tloušťky t při růstu tenké spojité vrstvy platí vztah [17]

$$t = \lambda \cos(\theta) \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad , \tag{14}$$

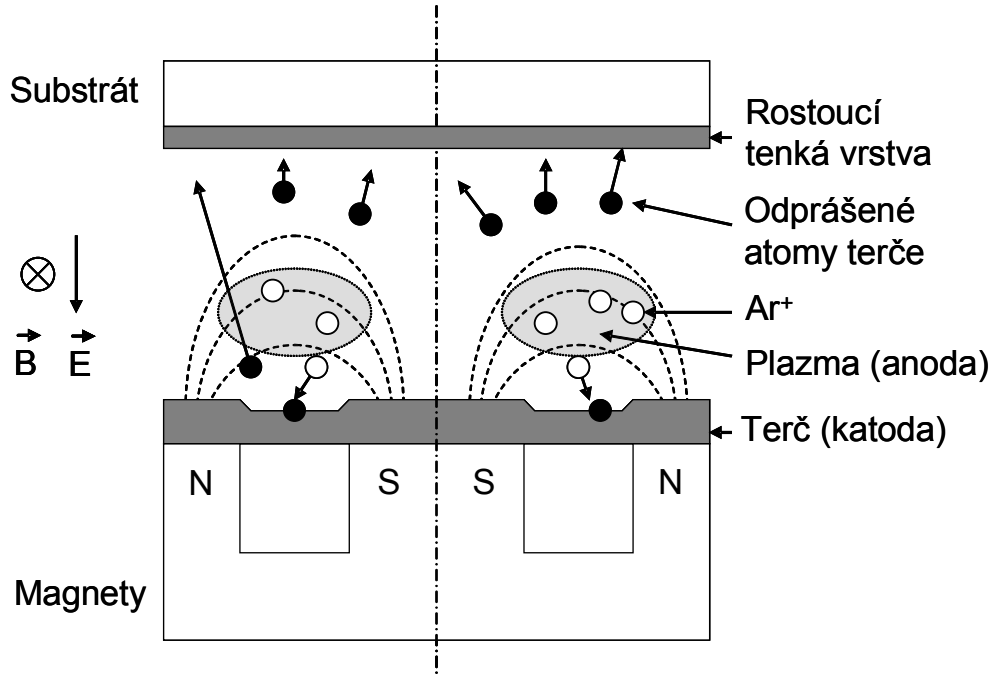
kde λ značí střední volnou dráhu elektronu o energii E_k emitovaného ze substrátu v materiálu depozitu, θ je odchylka normály k povrchu vzorku od osy analyzátoru, I_0 je intenzita píku příslušející elektronům o kinetické energii E_k před depozicí, I je intenzita tohoto píku po depozici.

2.3 Metody přípravy vzorků

2.3.1 Magnetronové naprašování

Metoda magnetronového naprašování je jedna z metod depozice tenkých vrstev, která se díky svým charakteristikám, zvláště díky možnosti velkoplošné depozice, hojně využívá v průmyslové výrobě. Na obrázku 6 je znázorněno schéma planárního kruhového magnetronu. V prostoru mezi permanentními magnety a substrátem vzniká nízkoteplotní plazma toroidálního tvaru. Vlivem silového působení zkříženého elektromagnetického pole se elektrony pohybují po spirále a ionizují pracovní plyn, čímž udržují výboj. Ionty pracovního plynu se pohybují v důsledku spádu potenciálu a dochází tak k odprašování katodového terče. Tento materiál je následně deponován na substrát.

Jako pracovní plyn se nejčastěji používá argon. Přidáním určité příměsi do pracovního plynu, například kyslíku nebo dusíku, je možno reaktivně naprašovat sloučeniny materiálu terče. Výhodou této metody je možnost depozice vrstev z téměř jakéhokoliv materiálu, ať už se jedná o těžko tavitelné kovy, dielektrika, sloučeniny, slitiny nebo směsi. Díky preferenčnímu odprašování lehčích prvků může však dojít ke změně stechiometrického poměru naprašovaného materiálu a navíc může docházet k disociaci molekul. Naprašováním vznikají homogenní polykrystalické vrstvy, které velmi dobře kopírují povrch substrátu. Vrstvy se připravují depoziční rychlostí až 10^3 nm/min v pracovním tlaku 10^{-4} Torr.



Obrázek 6: Schéma kruhového planárního magnetronu.

2.3.2 Vakuové napařování

Vakuové napařování, v některých případech také nazýváno epitaxe molekulárních svazků (Molecular Beam Epitaxy, MBE), je jedna z metod depozice tenkých vrstev. Deponovaný materiál se ohřívá, páry depozitu se uvolňují z taveniny nebo sublimují z pevné fáze a jsou ve formě úzkého atomárního nebo molekulárního svazku transportovány od zdroje k substrátu, kde kondenzují a vytvářejí tenkou vrstvu. Při vhodné kombinaci substrát – depozit, při dostatečně nízké depoziční rychlosti a

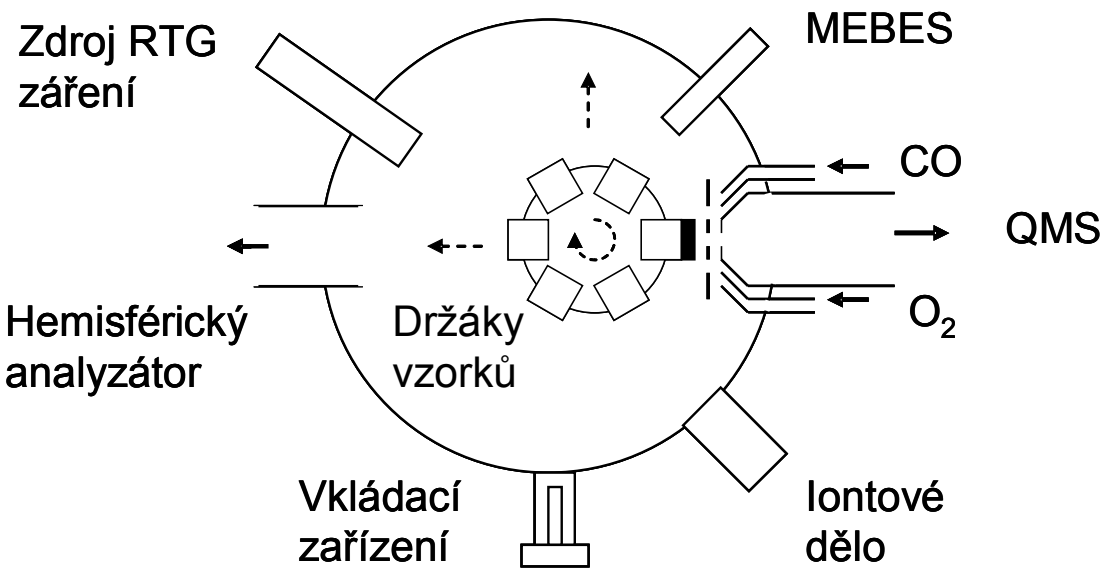
vysoké teplotě substrátu může docházet k epitaxnímu růstu orientované vrstvy.

Z principu této metody musí být depozice prováděna v UHV podmínkách, tedy za tlaků menších než 10^{-8} Torr. Depoziční rychlost je řádově rovna 10 nm/hod. Dovoluje tedy růst dobře definovaných vrstev poměrně přesné tloušťky. Díky zmíněným vlastnostem je tato metoda využívána hlavně v laboratorních podmínkách.

Kapitola 3
Experiment

3.1 Aparatura

Veškerá měření byla prováděna na ultravakuové aparatuře v laboratoři KFPP, jejíž schéma je znázorněno na obrázku 7. Aparatura je čerpána titanovou iontovou a sublimační vývěvou, přičemž je dosahováno tlaku menšího než 10^{-10} Torr.



Obrázek 7: Schéma vakuové aparatury.

Aparatura je vybavena vkládacím zařízením se samostatným čerpacím systémem složeným z turbomolekulární a olejové rotační vývěvy. Toto zařízení umožňuje rychlou výměnu vzorků bez narušení UHV podmínek v aparatuře. Vzorky jsou umístěny na držácích na karuselu, který je díky manipulátoru pohyblivý ve všech třech směrech a otočný kolem svislé osy (viz obrázek 7). Takto lze nastavit vhodnou pracovní polohu vzorku. Karusel obsahuje šest pozic pro umístění vzorků, přičemž jedna z nich je obsazena referenčním inertním safírovým krystalem. Jedna pozice je vybavena

systémem regulace teploty. Vzorek je možno ohřívat do teploty 800 K pomocí elektronového bombardu držáku vzorku. Průběh teploty je lineární s možností volby rychlosti ohřevu β. Chlazení je zajištěno pomocí měděného kabelu spojujícího držák vzorku a zásobník s kapalným dusíkem. Teplota je měřena chromel – alumelovým termočlánkem připojeným na držák vzorku.

Na aparatuře je nainstalováno iontové dělo, které je využíváno při čištění vzorků nebo při redukci CeO_x. Pracovním plynem je argon. Při tlaku 5.10^{-6} Torr v aparatuře dosahuje iontový proud přibližně hodnoty 1 μA.

Depozice Rh je prováděna pomocí vypařovacího zdroje typu MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source), kde dochází k lokálnímu ohřevu rhodiového drátu bombardem elektrony emitovanými z proudem žhavené katody.

Pro měření TDS a MB byl použit kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QMS) Leybold – Inficon 2000. Spektrometr je umístěn v diferenciálně čerpané komůrce s malým vstupním otvorem. Jak je naznačeno na obrázku 7, vzorek je vůči spektrometru umístěn co nejblíže, aby byl v průběhu experimentů minimalizován vliv zbytkové atmosféry a plynů desorbovaných z držáku vzorku při TDS experimentech na hmotnostní spektra. V oblasti spektrometru dochází k ionizaci molekul plynů proudem elektronů, selekci částic o vhodném poměru hmoty a náboje a jejich transmisi a detekci ve formě elektrického proudu. Jelikož je tento proud úměrný parciálnímu tlaku daného plynu, lze ze získané závislosti $I(t,T)$ provádět analýzu složení plynů v aparatuře (viz kapitola 2).

Zkoumané plyny, CO a O_2, jsou na povrch vzorku přiváděny dvěma tenkými trubičkami, na jejichž konci je umístěna dvojitá clona (viz obrázek 7). Toto uspořádání dovoluje nastavit hodnotu proudu plynu podle zvýšení tlaku v aparatuře. Podle kalibrace na krystalu Pd(111) je expozice 1 L (1 L, Langmuir, odpovídá 1.10^{-6} Torr po dobu 1 s) dosažena při parciálním tlaku adsorbovaného plynu v aparatuře 3.10^{-9} Torr po dobu 100 s [18]. Proud plynů je regulovatelný pomocí safírových ventilů. Plyny jsou k nim přiváděny dvěma větvemi od sebe oddělenými ventilem, což umožňuje současné napouštění dvou různých plynů a zároveň lze čerpat celý napouštěcí systém naráz, k čemuž je použita rotační olejová vývěva. Samotné plyny jsou umístěny v zásobnících, které jsou od systému odděleny vlastními ventily. Jejich čistota se kontroluje pomocí hmotnostního spektrometru odrazem na referenci.

Aparatura je dále vybavena systémem pro měření XPS. Jako zdroj röentgenového záření slouží dvojitá anoda Al – Mg. Všechna měření byla prováděna

s hliníkovou anodou. Energie fotonů je pro AlKα rovna 1486,6 eV, přičemž pološířka této spektrální čáry činí 0,85 eV [D]. K analýze elektronů je použit hemisférický analyzátor Omicron EA 125 s pěti-kanálkovým detektorem.

3.2 Vzorky a jejich příprava

Tato práce se zabývá systémy oxidu ceru a kovu, konkrétně rhodia. Zkoumané vzorky se skládají z polykrystalické, nebo epitaxní vrstvy oxidu ceru nanesené na substrátu a povrchové tenké vrstvy kovu.

Vrstvy polykrystalického CeO_x byly připraveny metodou magnetronového naprašování. Odprašování terče z CeO_2 probíhalo v argonové atmosféře. Jako substrát byly použity destičky o rozměrech 10 mm x 10 mm z čištěné mědi a z křemíku s přirozenou pasivační vrstvou SiO_2. Tloušťka vrstev oxidu ceru se pohybuje v řádu desítek nm.

Tenké epitaxní vrstvy CeO_2(111) na monokrystalu Cu(111) byly připraveny reaktivním napařováním ceru v kyslíkové atmosféře podle metody publikované v [19]. Příprava vrstev oxidu ceru se prováděla ex-situ. Vzorky byly v průběhu přenosu do aparatury vystaveny působení atmosféry, takže obsahují velké množství povrchových nečistot. Na jejich orientaci to však nemá podstatný vliv.

Z našich předchozích experimentů prováděných na systémech s vrstvami oxidu ceru připravenými metodou magnetronového naprašování bylo zjištěno, že použití měděného, nebo křemíkového substrátu nemá na vlastnosti systému pozorovatelný vliv a zároveň byly nalezeny vhodné postupy pro čištění, oxidaci nebo redukci těchto povrchů [13, 20].

Pokud je oxid ceru vystaven působení atmosféry, je téměř plně oxidovaný (převládá stav CeO_2). Na povrchu se ale nachází velké množství uhlíkových nečistot a vody. V tabulce 1 jsou takto připravené systémy označeny příponou *Ox* v názvu vzorku.

Výrazné redukce oxidu ceru je dosaženo kombinací iontového bombardu a ohřevu. Iontový bombard vzorek intenzivně redukuje na povrchu, zatímco ohřevem nad 500 K dochází k mírnější redukci v celém objemu [20]. Provedeme-li postupně iontový bombard – ohřev na 800 K – iontový bombard, povrch takto připravené vrstvy je silně redukován (převládá stav Ce_2O_3) a neobsahuje žádné povrchové nečistoty detekovatelné metodou XPS. Tento postup je však nemožný v případě vysoce orientovaných systémů,

protože vrstvy CeO_x jsou příliš tenké a iontovým bombardem by se úplně rozrušily. V takovémto případě se docílí vysoké redukce oxidu ceru zvýšenou teplotou. V tabulce 1 jsou takto připravené systémy označeny příponou *VR*.

Ohříváním nad 800 K dochází k desorpci nečistot, ale zároveň se redukuje oxid ceru. Expozicí kyslíku dochází částečně ke zpětné oxidaci. Takto připravené povrchy jsou mírně redukované a obsahují malé množství nečistot, zejména uhlíku, a v tabulce 1 jsou označeny příponou *R* v názvu vzorku.

Po vložení vzorků do aparatury bylo v některých případech provedeno čištění povrchu ohřevem a expozicí kyslíkem, v jiných byla vrstva CeO_x redukována iontovým bombardem, některé vzorky byly ponechány ve stavu po vložení do aparatury. Následně na ně bylo deponováno rhodium metodou vakuového napařování. Depozice probíhala v cyklech jedné minuty napařování a jedné minuty prodlevy, při níž byla vždy svazku nastavena rotační clona umístěná mezi vzorkem a napařovadlem. Tento postup zabraňuje nežádoucímu ohřívání vzorků. Množství deponovaného materiálu bylo odhadnuto z XPS měření pomocí metody citlivostních faktorů (11 - 13) a pomocí vztahu (14), přičemž pro dané experimentální uspořádání je $\cos(\theta) = 1$ a pro Rh a Ce 3d elektrony je $\lambda = 9{,}17$ Å. Tato hodnota byla získána pomocí QUASES-IMFP-TPP2M™, Software Package – Ver.2.1 vyvinutého S. Tougaardem.

V tabulce 1 je uveden přehled vzorků se stručným popisem jejich přípravy a přibližným množstvím deponovaného rhodia. Toto množství je udáváno v ML (1 ML, monolayer, je množství depozitu odpovídající pokrytí jedné monovrstvy). V názvu vzorků je pomocí zkratek zahrnuto, v jakém stavu se nacházel oxid ceru před depozicí rhodia: *Ox* pro oxidovaný CeO_x, *VR* pro vysoce redukovaný a *R* pro částečně redukovaný CeO_x. V části popisující úpravu vzorku před depozicí je v případě iontového bombardu v závorce uvedena doba bombardování a iontový proud. V případě ohřevu je to maximální dosažená teplota a doba, po kterou byl vzorek držen na této teplotě. V případě adsorpce je zde uvedena teplota vzorku a expozice.

Vzorek	Rh [ML]	Příprava
Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox	1,3 ML	—
Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR	1,6 ML	Iontový bombard (50 min, 0,7 μA), ohřev (800 K), iontový bombard (10 min, 0,8 μA)
Rh/CeO$_x$/Cu - 3 - R	0,9 ML	Ohřev (435 K, 5 min)
Rh/CeO$_x$/Cu - 4 - VR	0,9 ML	Iontový bombard (20 min, 0,7 μA), ohřev (600 K), iontový bombard (5 min, 1 μA)
Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 1 - Ox	1,4 ML	—
Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 2 - VR	0,4 ML	Ohřev (800 K, 10 min)
Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR	1,7 ML	Iontový bombard (15 min, 1 μA), ohřev (800 K), iontový bombard (10 min, 1 μA).
Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R	1,1 ML	Ohřev (640 K, 10 min), adsorpce O_2 (300 K, 100 L)
Rh/CeO$_x$/Si - 3 - R	0,7 ML	Ohřev (640 K, 10 min), adsorpce O_2 (300 K, 100 L)
Rh/CeO$_x$/Si - 4 - R	0,9 ML	Ohřev (640 K, 10 min), adsorpce O_2 (300 K, 10 L)
CeO$_x$/Si - 5 - R	0 ML	Ohřev (640 K, 10 min), adsorpce O_2 (300 K, 100 L)

Tabulka 1: Přehled vzorků.

3.3 Popis experimentu

Při studování procesů adsorpce a desorpce CO byly experimenty prováděny na vzorcích *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR*, *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* a *Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 2 - VR* vždy v následujících sadách experimentálních procedur. Na čerstvě připraveném vzorku byla za pokojové teploty pomocí molekulových svazků provedena adsorpce CO o množství 5 L, přičemž byla měřena závislost proudu odražených molekul CO na čase (viz obrázek 3). Aby bylo zaručeno, že před samotným adsorpčním experimentem dojde při nastavování určitého proudu plynu k co možná nejmenší adsorpci používaného plynu na zkoumaný vzorek, je při tomto nastavování místo vzorku používán referenční krystal.

Vhodná hodnota proudu se nastavuje podle rozdílu tlaku v aparatuře (viz kapitola 3.1). Následně bylo změřeno XPS spektrum. Dále byl vzorek ohřát na 800 K s konstantní rychlostí ohřevu $\beta \approx 1$ K/s. V průběhu ohřevu bylo zaznamenáno desorpční spektrum. Po vychladnutí vzorku na pokojovou teplotu bylo opět změřeno XPS spektrum. Následně byly provedeny tři cykly adsorpce – desorpce bez měření fotoelektronovou spektroskopií. XPS spektrum bylo změřeno až po třetím cyklu adsorpce – desorpce.

Povrchové reakce v přechodovém stavu byly zkoumány na vzorcích *Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox*, *Rh/CeO$_x$/Cu - 3 - R* a *Rh/CeO$_x$/Cu - 4 - VR*, tedy na vzorcích s oxidovaným, částečně redukovaným a vysoce redukovaným oxidem ceru. Na těchto systémech byly prováděny sady adsorpcí CO popřípadě O_2 při různých teplotách a tlacích, přičemž jejich hodnoty byly konstantní po celou dobu probíhajícího experimentu. Při každé adsorpci byl povrch exponován 30 L plynu a v jejich průbězích byly zaznamenávány závislosti proudu odražených molekul daného plynu na čase společně s produkovaným CO_2. Pro případné očištění povrchů od adsorbátů se vzorky ohřály na 650 K. Předpokladem těchto experimentů je, že po adsorpci daného plynu je povrch vzorku tímto plynem saturován. V následujících adsorpcích druhého plynu může docházet k reakci, nicméně expozice druhým plynem je natolik veliká, že se opět dosáhne saturačního pokrytí daným plynem.

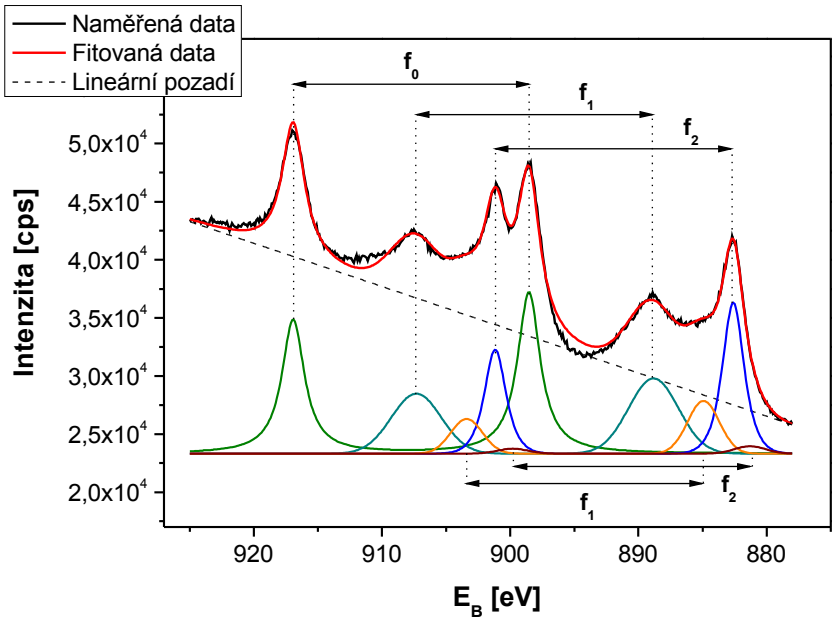
Studium povrchových reakcí v ustáleném stavu probíhalo pomocí následujícího uspořádání. Zkoumaný vzorek byl současně exponován svazky molekul CO a O_2 o konstantních proudech. Poměr CO : O_2 byl v různých experimentech roven 1 : 2, 1 : 1, 5 : 1 a 1 : 0. V některých reakcích bylo použito izotopicky značkované ^{29}CO ($^{13}C^{16}O$). Po nastavení těchto podmínek byl vzorek ohříván z pokojové teploty na 800 K s konstantní rychlostí ohřevu. Po dosažení maximální teploty byl ohřev vypnut a vzorek se nechal chladit v proudech plynů až na pokojovou teplotu. V průběhu celého reakčního cyklu byl poměr parciálních tlaků obou plynů konstantní a byly zaznamenávány proudy odražených molekul CO a O_2 v závislosti na čase společně s CO_2 jako produktem reakce. Získané závislosti vynesené na teplotě místo na čase vytvoří takzvané hysterezní křivky, které se lépe hodí pro analýzu. Tyto experimenty byly prováděny na vzorcích *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR*, *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR*, *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R*, *Rh/CeO$_x$/Si - 3 - R*, *Rh/CeO$_x$/Si - 4 - R* a *CeO$_x$/Si - 5 - R*.

Kapitola 4
Výsledky měření a diskuze

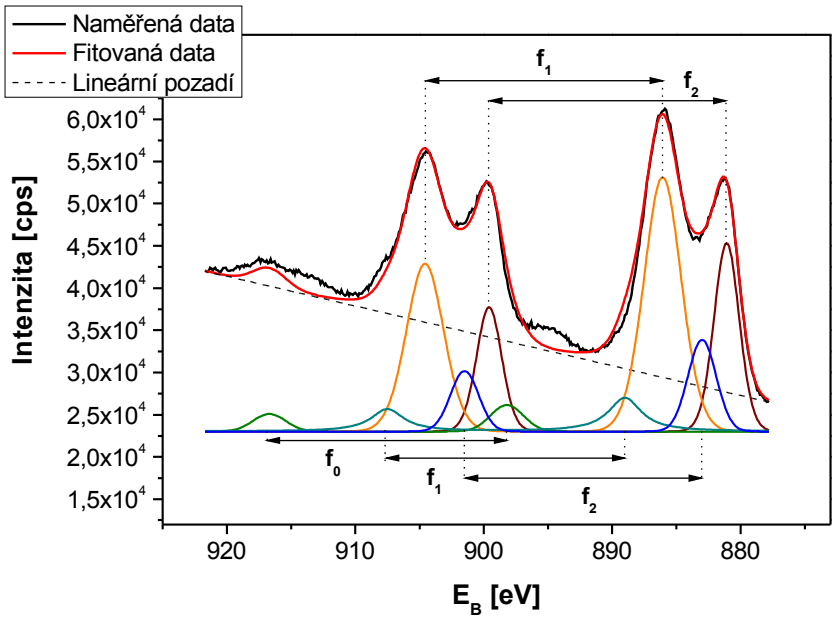
4.1 CeO_x

Oxid ceru se vyskytuje ve dvou stabilních stavech, Ce_2O_3 a CeO_2. Jak již bylo zmíněno v kapitole 1, směs obou oxidů bude nadále označována jako CeO_x. Charakteristika metodou XPS se u tohoto oxidu provádí zejména v rámci Ce 3d spektra. Toto spektrum se skládá z pěti dubletů Ce $3d_{3/2}$ a Ce $3d_{5/2}$ označených symboly f_0, f_1, f_2 pro Ce^{4+} a f_1 a f_2 pro Ce^{3+}. Označení je konzistentní s literaturou [12] a referuje o počtu stínících elektronů v nezaplněné hladině Ce 4f (viz kapitola 2.2.3). Polohy jednotlivých dubletů přibližně odpovídají energiím 916,7 eV – 898,2 eV (f_0), 907,3 eV – 888,8 eV (f_1) a 901 eV – 882,5 eV (f_2) v případě Ce^{4+}, 904,1 eV – 885,6 eV (f_1) a 899,3 eV – 880,8 eV (f_2) v případě Ce^{3+}. Energetická odlehlost píků v jednotlivých dubletech činí přibližně 18,5 eV.

Na obrázku 8 a 9 jsou uvedena XPS spektra Ce 3d vzorků *Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox*, respektive *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR* po jejich přípravě (viz tabulka 1). Jsou zde také znázorněny rozklady spekter na jednotlivé dublety označené příslušnými symboly a výsledné fitované křivky. Tato spektra jsou příklady oxidovaného a vysoce redukovaného oxidu ceru. Z obrázku 8 je vidět, že u vzorku, který po vložení do aparatury nebyl nijak upravován, převládají složky příslušející Ce^{4+} vyznačené v horní části grafu a oxid ceru je téměř plně oxidovaný. Naproti tomu z obrázku 9 je jasně patrno, že na vzorku čištěném iontovým bombardem převládá složka Ce^{3+} a oxid ceru je výrazně redukován. Míru redukce oxidu ceru lze vyjádřit parametrem Ce^{3+}/Ce^{4+}, tedy poměrem celkových ploch píků příslušejících stavům Ce^{3+} a Ce^{4+}. Číselný parametr získaný z obrázku 8 je roven přibližně 0,14, z obrázku 9 byla získána hodnota 2,83. Nadále budou uváděny pouze úseky spekter Ce 3d v rozmezí energií 875 eV – 895 eV, jelikož tato část spektra je pro kvalitativní analýzu nejnázornější.

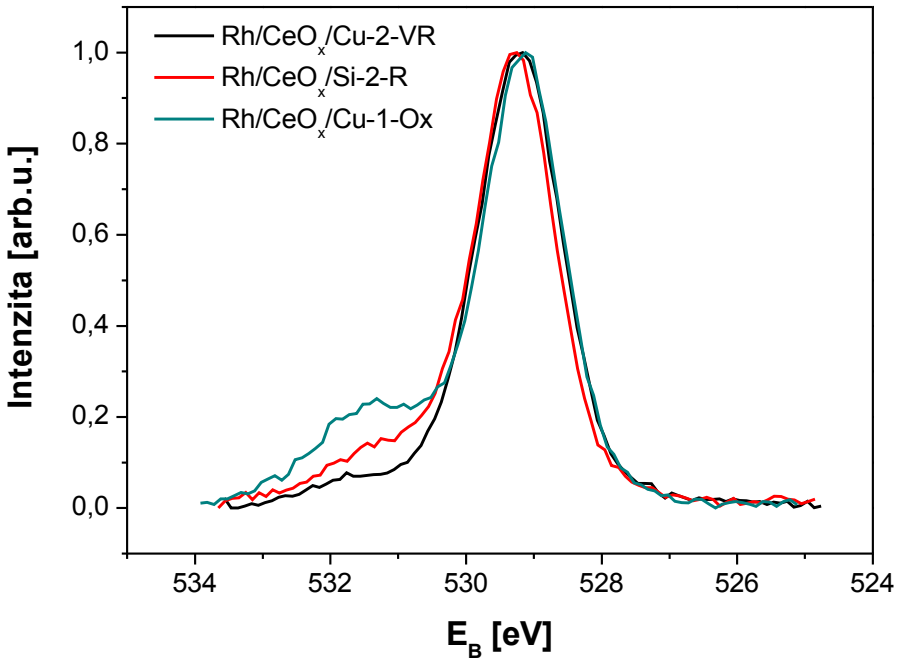


Obrázek 8: XPS spektrum Ce 3d pro Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox. Dublety f_0 (zelená), f_1 (tyrkysová), f_2 (modrá) vyznačené v horní části grafu přísluší Ce^{4+}, f_1(oranžová), f_2 (hnědá) ve spodní části grafu přísluší Ce^{3+}.



Obrázek 9: XPS spektrum Ce 3d pro Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR. Dublety f_0 (zelená), f_1 (tyrkysová), f_2 (modrá) vyznačené ve spodní části grafu přísluší Ce^{4+}, f_1 (oranžová), f_2 (hnědá) v horní části grafu přísluší Ce^{3+}.

Na obrázku 10 jsou uvedena XPS O 1s spektra normovaná na maximum pro dva dosud zmiňované vzorky, *Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox* a *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR*, a pro *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R*. Spektrum se skládá z hlavního píku na energii zhruba 529,2 eV, který přísluší mřížovému kyslíku z oxidu ceru, a vedlejšího píku na energii přibližně 531,5 eV. Tato struktura byla předmětem diskuze mnoha prací. Například Kundakovic a kol. tento stav připisují skupinám OH^- [7], které na povrchu vznikly disociací vody ze zbytkové atmosféry. Oproti tomu Holgado a kol. jej přisuzují kyslíku z oxidu ceru s odlišným koordinačním číslem [21], například vyskytuje-li se kyslík na povrchu nebo na rozhraní zrn. Křivky na obrázku 10 přísluší vysoce redukovanému, čistému oxidu ceru (černá), částečně redukovanému CeO_x s malým množstvím nečistot (červená) a oxidovanému CeO_x s poměrně velkým množstvím nečistot (tyrkysová). Vedlejší pík je intenzivnější u vzorků s větším množstvím nečistot. Nnicméně u vzorku očištěného iontovým bombardem (černá), kde nejsou metodou XPS měřeny žádné nečistoty, je tato složka také pozorovatelná. Tento vedlejší pík se tedy pravděpodobně skládá jak ze složky kyslíku z adsorbovaných plynů, tak z příspěvku mřížového kyslíku s netypickou vazbou Ce – O.

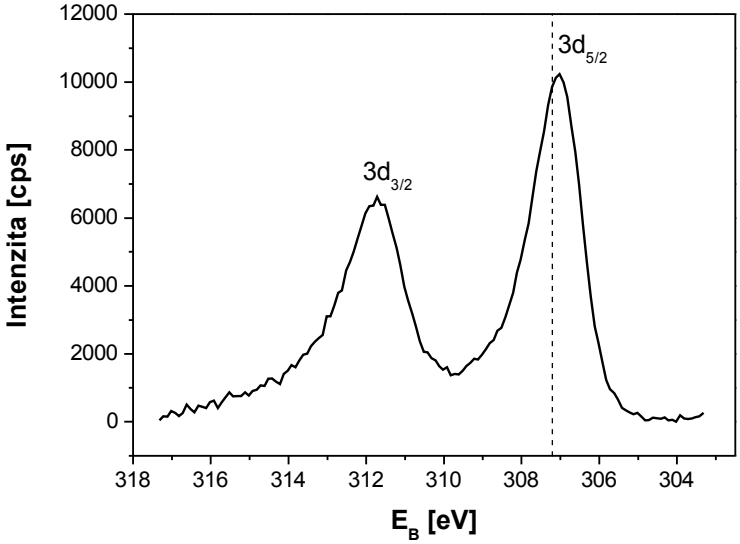


Obrázek 10: XPS spektrum O 1s pro Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox, Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR a Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R.

4.2 Rh Depozice

Interakce kovu neseného na substrátu ze snadno redukovatelného oxidu byla předmětem studia mnoha prací. Jedním z mnoha projevů interakce může být redukce oxidu substrátu, přičemž se depozit oxiduje, jako v případě Ga/CeO_2 [22], nebo zůstává kovový, jak bylo například pozorováno pro systém Rh/SnO_2 [23].

Na obrázku 11 je uveden příklad Rh 3d dubletu, který je na všech typech vzorků tvarově srovnatelný, mírně se však liší polohou a intenzitou. Literaturou udávaná hodnota pro Rh $3d_{5/2}$ kovového rhodia je 307,2 eV, vyznačena v obrázku 11 čárkovaně, a odlehlost vůči $3d_{3/2}$ je přibližně 4,7 eV [24]. Intenzita je závislá na množství deponovaného Rh. Nejsou pozorovány žádné stavy příslušející Rh_2O_3 (308,6 eV pro $3d_{5/2}$ [25]) a tvar spektra se shoduje s kovovým Rh. Rhodium tedy na oxidu ceru roste jako kov.

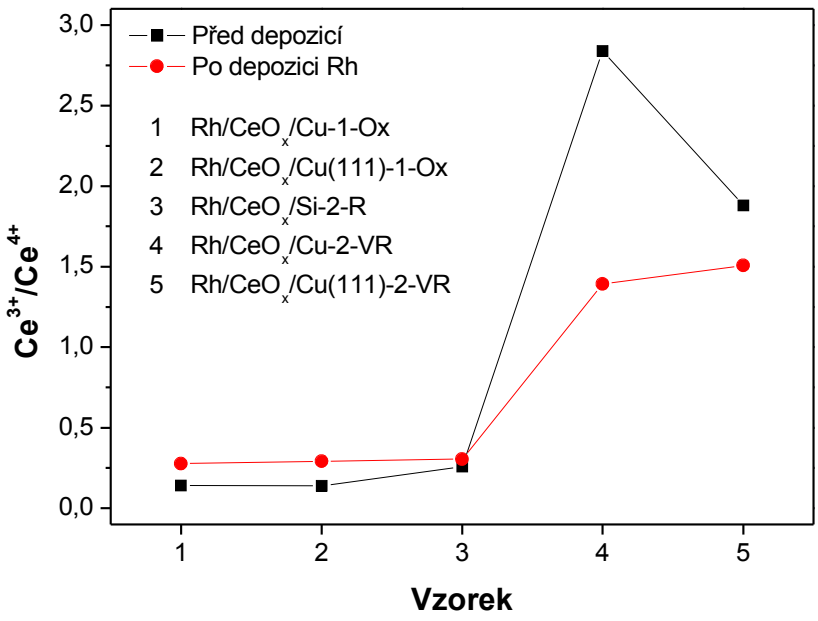


Obrázek 11: XPS Rh 3d spektrum vzorku $Rh/CeO_x/Cu$ - 1 - Ox.

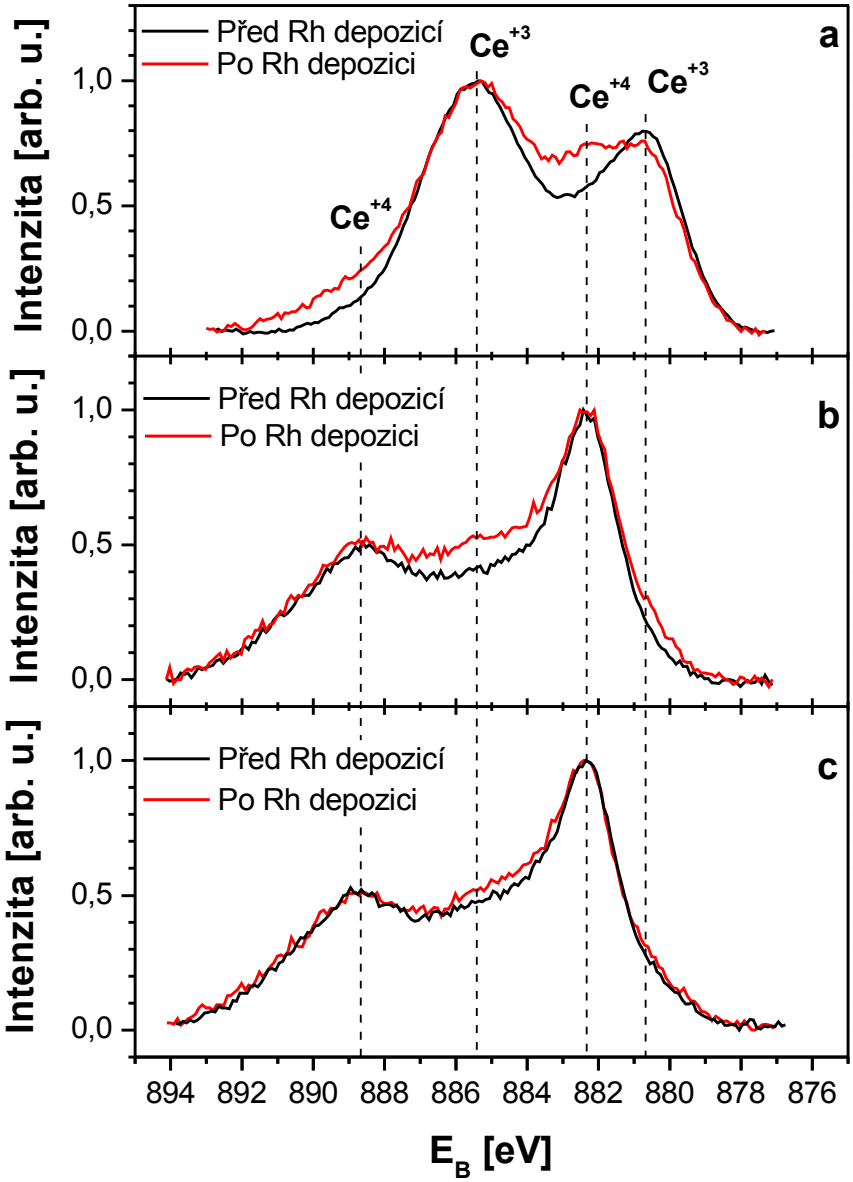
Téměř ve všech případech jsme naměřili hodnotu vazebné energie nižší než „kovovou“, a to v rozmezí 307,1 eV až 306,5 eV. Žádná systematická závislost však vysledována nebyla. Tento efekt může být například způsoben odlišným nabíjením subtrátu oxidu ceru a rhodiových částic v průběhu XPS měření a tudíž nevhodné kalibrace spekter. Nicméně tento jev byl pozorován ve studii Berga a Raaena [26], kde zaznamenali posun vazebné energie až o -0,2 eV vůči „kovovému“ Rh. Jako vysvětlení

tohoto efektu ve své práci navrhují interakci mezi cerem a rhodiem a hybridizaci elektronové struktury, která se projevuje vzrůstem stínícího náboje v Rh 4d stavu. V rámci této práce však nelze určit, zda jde o tento případ.

Po depozici Rh na odlišně připravené povrchy (viz tabulka 1), byly na XPS spektrech pozorovány změny způsobené interakcí depozitu a substrátu. Na obrázku 12 jsou znázorněny parametry poměrů složek Ce^{3+} a Ce^{4+} ve stavech před depozicí rhodia a po depozici pro všechny uvažované typy systémů. Pro data uvedená v obrázku 12 byla XPS spektra rozfitována obdobně jako na ukázce v kapitole 4.1. Na obrázku 13 jsou porovnána XPS Ce 3d spektra normována na maximum pro vzorky s (a) vysoce redukovaným, (b) oxidovaným i (c) částečně redukovaným oxidem ceru. V případě *Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox* na obrázku 13b pozorujeme po depozici Rh zvýšení intenzity složek Ce^{3+}, tedy redukci oxidu ceru. V případě *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R* je na Ce 3d spektru i na parametru Ce^{3+}/Ce^{4+} patrná velmi mírná oxidace. Na systému *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR* je oxidace výraznější. Z obrázku 12 je patrno, že tyto efekty jsou na orientovaných vzorcích *Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 1 - Ox* a *Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 2 - VR* kvalitativně stejné. U vysoce redukovaných systémů je tento jev ale výrazně méně intenzivnější. Ve výsledném procesu tedy hraje roli nejen oxidační stav oxidu ceru, ale i struktura vzorku.

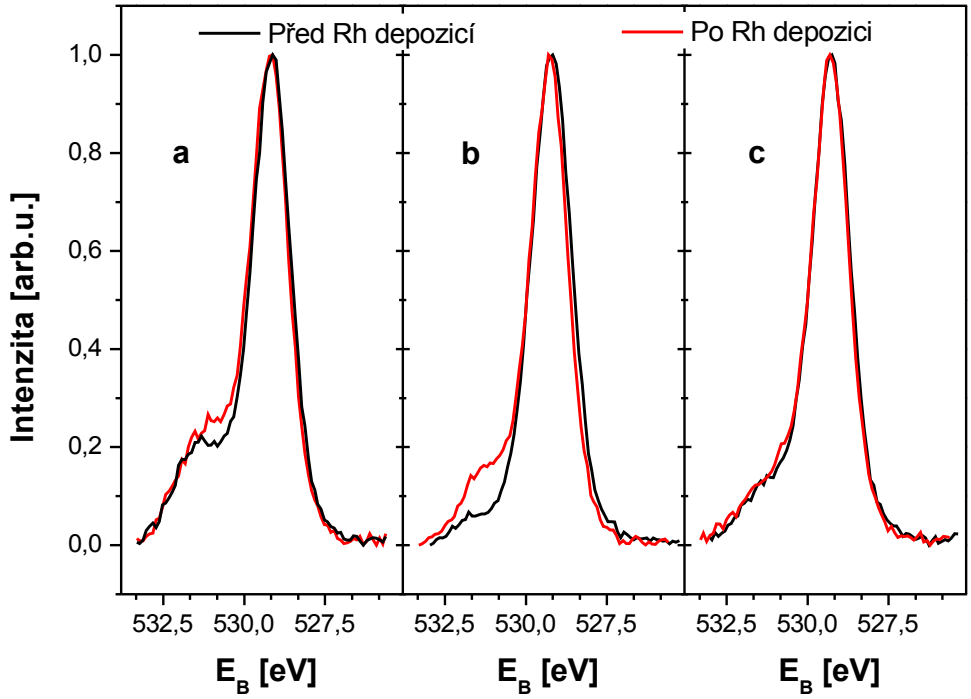


Obrázek 12: Změna poměru ploch Ce^{3+}/Ce^{4+} po depozici Rh. Spojnice bodů pro jednotlivé stavy slouží pouze k lepší orientaci.



Obrázek 13: Porovnání XPS Ce 3d spekter po přípravě a po depozici Rh pro Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR a), Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox b), Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R c).

Na obrázku 14 je znázorněna změna XPS O 1s spekter po depozici Rh analogicky s obrázkem 13. Spektra jsou normovaná na maximum kvůli větší viditelnosti změn. Ty se projevují na vedlejším píku na energii 531,5 eV, viz kapitola 4.1. Pokud je změna patrná, dochází ke zvýšení intenzity této složky.



Obrázek 14: Porovnání XPS O 1s spekter po přípravě a po depozici Rh pro Rh/CeO /Cu - 2 - VR (a), Rh/CeO /Cu - 1 - Ox (b), Rh/CeO_x/Si - 2 - R (c).

Pro vysvětlení těchto jevů byla navržena hypotéza migrace kyslíku z oxidu ceru na rhodiové čátice.

Díky interakci mezi rhodiem a cerem na rozhraní Rh/CeO_x a vlivem rozdílné elektronegativity (Ce: 1,12, Rh: 2,28) může dojít k určitému přesunu náboje, které má za následek migraci kyslíku na rhodium. XPS spektra tuto hypotézu podpořují. Na spektrech Rh 3d se neobjevuje stav příslušející oxidu rhodia (viz obrázek 11 a kapitola 4.1). Zvýšení intenzity vedlejšího píku v O 1s spektrech může být vysvětleno zvýšením počtu netypických vazeb Ce – O, nebo tvorbou vazby Rh – O v důsledku interakce mezi substrátem a depozitem. Redukce Ce 3d oxidovaného oxidu ceru (viz obrázek 13b) je pak způsobena migrací kyslíku z prostoru kolem rozhraní Rh/CeO_x na rhodiové částice. V případě částečně redukovaného ceru (c) je tento efekt slabší, protože oxid ceru je rovnoměrně redukován v celém objemu. V případě vysoce redukovaného oxidu ceru (a) dochází k oxidaci redukované povrchové vrstvy díky spádu koncentrace kyslíku a díky inicializaci migrace kyslíku depozicí rhodia. Na orientovaných vzorcích jsou tyto efekty slabší než na polykrystalických kvůli silnějším vazbám a menší

pohyblivosti kyslíku v mříži oxidu ceru.

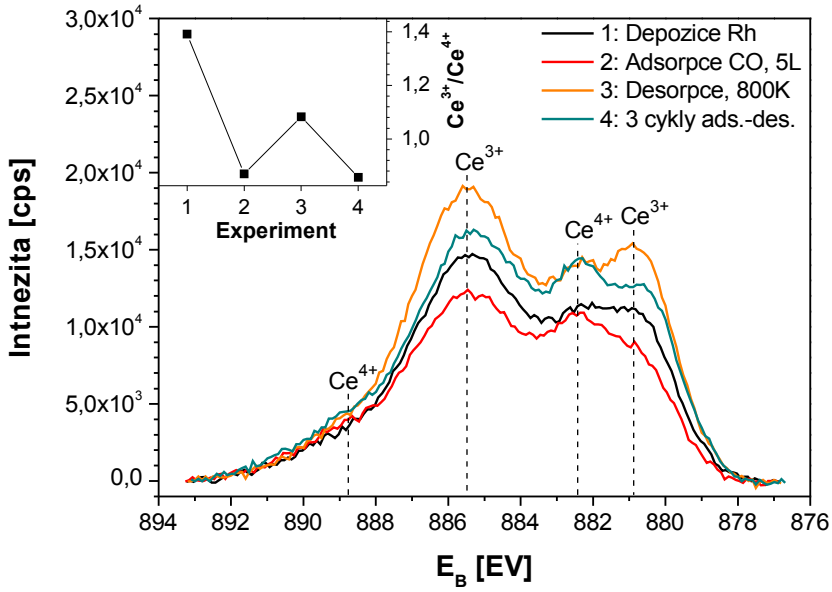
V případě oxidu ceru existuje několik publikací, které popisují migraci kyslíku z CeO_x na rhodiové částice v průběhu povrchových reakcí za vysokých tlaků reaktantů [2, 11, 27, 28]. Tento proces však dosud nebyl popsán při pouhé depozici rhodia.

4.3 Adsorpce a desorpce CO

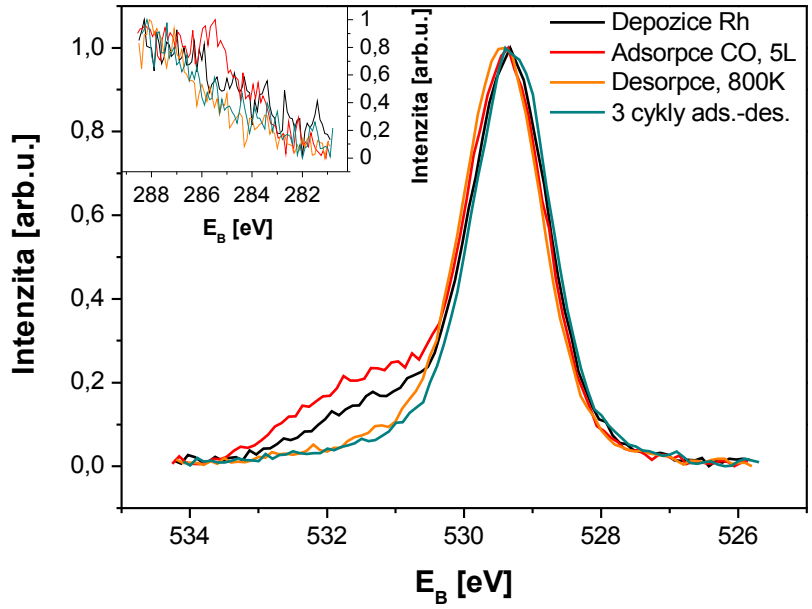
Procesy adsorpce CO a desorpce na vzorcích s oxidovaným CeO_x byly již zkoumány v rámci bakalářské práce [13]. Zde se proto zaměřujeme na vzorky s vysoce redukovaným CeO_x. Všechny tři proměřované vzorky *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR*, *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* a *Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 2 - VR* vykazují obdobné chování. Pokud není uváděno jinak, je jako příklad použit *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR*.

Na obrázku 15 jsou znázorněny změny v Ce 3d spektrech na vzorku s vysoce redukovaným oxidem ceru v průběhu adsorpčních a desorpčních experimentů. Ve vloženém grafu je znázorněn vývoj parametru Ce^{3+}/Ce^{4+} v průběhu experimentů, tedy stav po depozici rhodia a před první adsorpcí CO, stav po první adsorpci CO, po desorpci a po třech cyklech adsorpce – desorpce. Odtud je patrno, že při první adsorpci CO na takovýto povrch dochází k oxidaci CeO_x.

Bylo pozorováno, že CO za nízkých tlaků na oxidu ceru téměř neadsorbuje [9]. Veškeré procesy spojené s adsorpcí CO se tedy odehrávají na rhodiových částicích a na rozhraní Rh/CeO_x. Stubenrauch a Vohs se ve své práci zabývali disociací CO na systémech rhodia deponovaného na oxidu ceru s různým stupněm redukce [8]. Uvádí, že pravděpodobnost disociace CO na systémech obsahujících vysoce redukovaný oxid ceru je výrazně větší než u oxidovaného CeO_x. Pokud totiž CO adsorbuje na rozhraní Rh – Ce^{3+}, molekula se orientuje uhlíkovým koncem směrem k Rh a kyslíkovým koncem k Ce^{3+}, tedy kyslíkové vakanci v CeO_x. Vazba C – O je výrazně slabší než v případě molekuly adsorbované pouze na rhodiu a energie potřebná k disociaci je tedy mnohem menší. Tyto molekuly jsou pak hlavními kandidáty při disociaci. Pravděpodobnost disociace CO se tedy zvyšuje s větším počtem kyslíkových vakancí na povrchu CeO_x a s vyšší teplotou. Na vysoce redukovaném oxidu ceru je však procento disociace nezanedbatelné i na pokojové teplotě [9].



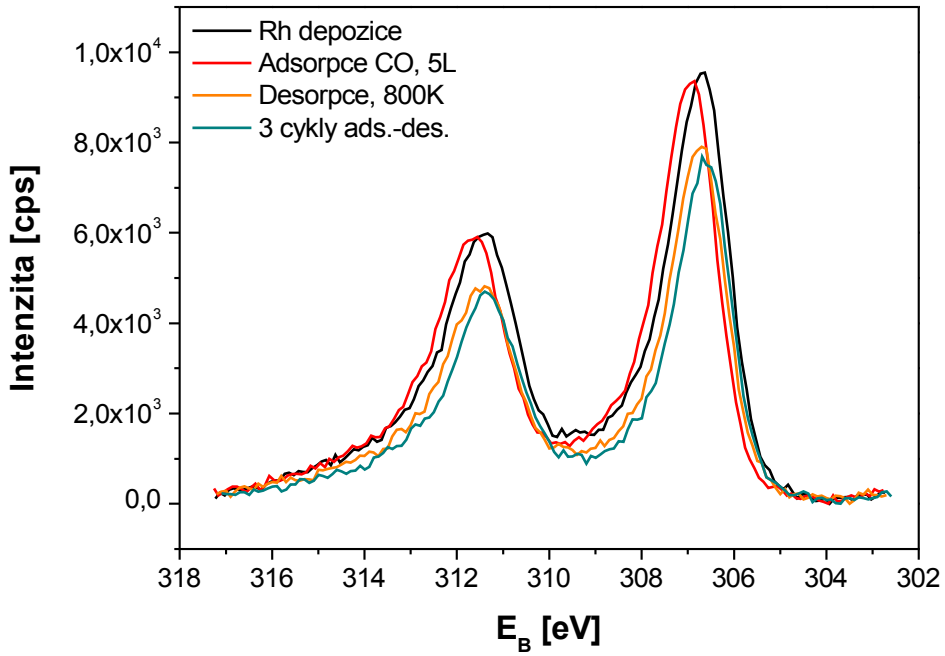
Obrázek 15: Změny XPS Ce 3d spekter vzorku Rh/CeO_x/Cu - 2 - VR při adsorpčních a desorpčních experimentech. Ve vloženém grafu je znázorněna změna Ce^{3+}/Ce^{4+} po depozici Rh (1), po adsorpci CO (2), po desorpci (3) a po třech cyklech adsorpce a desorpce (4).



Obrázek 16: XPS O 1s spektra normovaná na maximum (C 1s ve vloženém grafu) vzorku Rh/CeO_x/Cu - 2 - VR po depozici Rh, adsorpci CO, desorpci a třech cyklech adsorpce a desorpce.

Na obrázku 16 jsou uvedena XPS O 1s a C 1s spektra normovaná na maximum v průběhu adsorpčních a desorpčních experimentů. Po adsorpci CO došlo ke zvýšení intenzity vedlejšího píku O 1s, pravděpodobně v důsledku zvýšení počtu netypických vazeb Ce – O způsobených kyslíkem z disociovaného oxidu uhelnatého nebo z adsorbovaných molekul CO na rozhraní Rh/CeO_x (viz výše). Bylo také pozorováno zvýšení intenzity ve spektru C 1s na enrgii ≈ 285,5 eV. Tato energie se nachází mezi hodnotami příslušejícími atomárnímu uhlíku adsorbovanému na Rh (284,2 eV) a uhlíku z molekuly CO adsorbovaného na rhodiu (286,5 eV) [9]. Naše hodnota nesouhlasí ani s jednou z uváděných možností. Díky velkému podílu šumu a signálu je ale nemožné provádět jakoukoliv analýzu spekter, a proto nejsme schopni určit, v jaké formě se uhlík na povrchu daného systému nachází.

Na obrázku 17 jsou uvedena XPS spektra Rh 3d v průběhu adsorpčních a desorpčních experimentů. Po první adsorpci CO je pozorován typický energetický posun o ≈ 0,2 eV k vyšším vazebným energiím [29], který vznikne chemisorpcí molekul CO na povrchu rhodia.

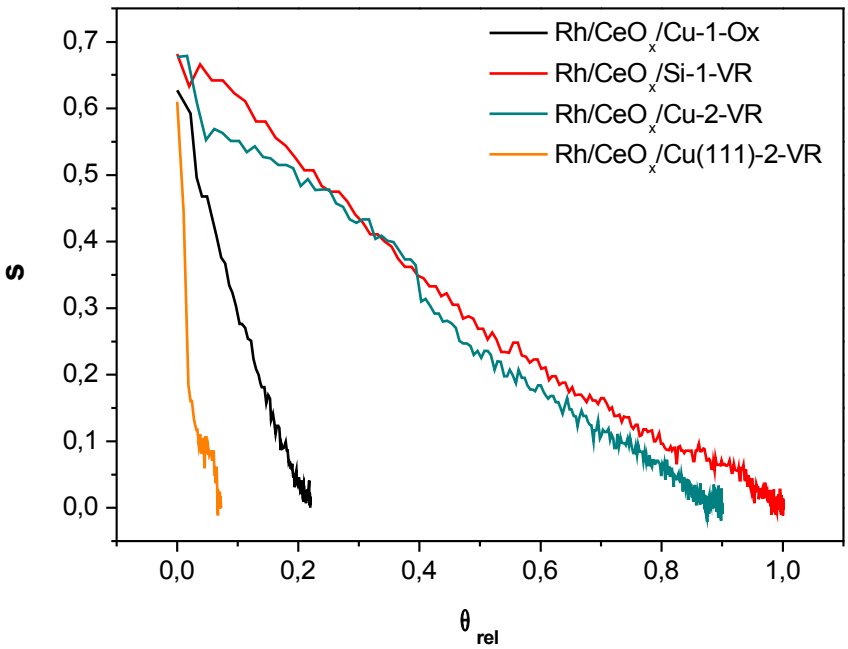


Obrázek 17: Vývoj XPS Rh 3d spekter vzorku Rh/CeO_x/Cu - 2 - VR.

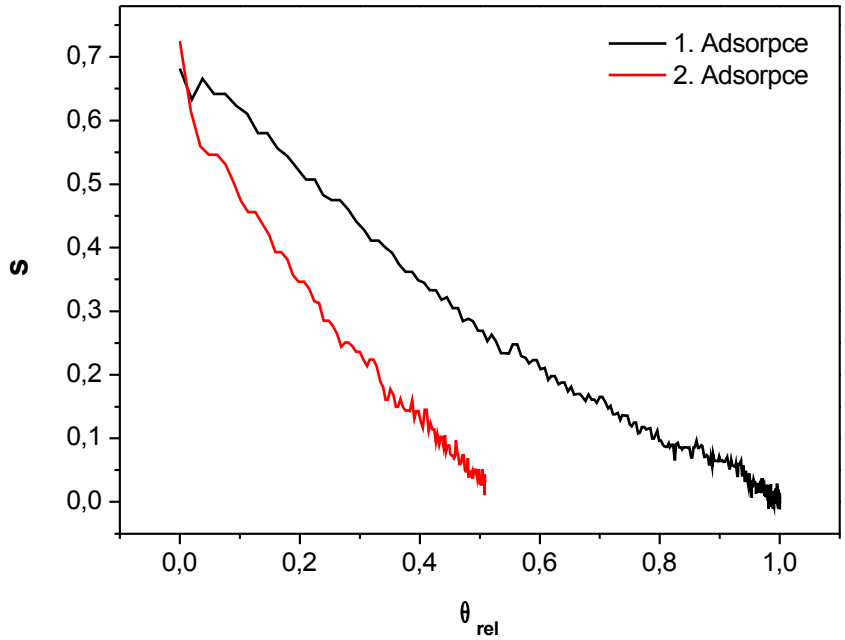
Ze získaných výsledků lze tedy říci, že při adsorpci oxidu uhelnatého na povrch Rh/CeO_x s vysoce redukovanou vrstvou oxidu ceru dochází za pokojové teploty k částečné disociaci adsorbovaných molekul CO. Kyslík se uplatňuje při částečné oxidaci CeO_x, zatímco uhlík zřejmě zůstává na rhodiových částicích a blokuje pozice pro adsorpci CO. Tyto výsledky jsou v souladu s výše zmiňovanou literaturou [8].

Z adsorpčních experimentů byly podle vztahů (6 – 9) získány závislosti koeficientů ulpění *s* na relativním pokrytí vzorků adsorbovanými molekulami CO. Výsledné křivky pro první adsorpce na všech zkoumaných vzorcích jsou uvedeny na obrázku 18. Adsorpce na systému *$Rh/CeO_x/Cu$ - 1 - Ox* byla prováděna pouze za 440 K. Relativní pokrytí je vztaženo k vzorku *$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR*. Závislosti jsou ve všech případech přibližně lineární, což naznačuje, že adsorpce CO neprobíhá přes prekurzorový stav [30]. Tento výsledek se liší od čistého Rh, kde byl prekurzorový stav zaznamenán [29, 31]. Z obrázku 18 je také vidět, že počáteční koeficient ulpění pro nulové pokrytí vzorků adsorbátem je ve všech případech obdobný a jeho hodnota se pohybuje v intervalu od 0,6 do 0,7. Tato hodnota je poměrně vysoká a zdá se být nezávislá na množství depozitu. Podle studií adsorpce CO na Rh přibližně odpovídá hodnotě pro členité Rh roviny, jako (110) [30], nebo velké rhodiové částice na inertní podložce [29].

Z obrázku 18 je také patrno, že maximální pokrytí vzorku molekulami CO je závislé na množství deponovaného rhodia a na teplotě. Tato veličina přísluší relativnímu pokrytí, kdy je povrch vzorku saturován adsorbátem. V obrázku 18 odpovídá hodnotě pro nulový koeficient ulpění. S vyšší teplotou vzorku se maximální pokrytí snižuje díky větší desorpční rychlosti, viz vztah (3), a tím i menší rovnovážné koncentraci adsorbátu na povrchu při daném tlaku. Při menším množstvím Rh je hodnota maximálního pokrytí menší. Tento výsledek naznačuje, že za zmiňovaných podmínek CO adsorbuje pouze na rhodiu. Tomu nasvědčuje i obrázek 19, kde jsou znázorněny závislosti koeficientu ulpění na relativním pokrytí pro dvě po sobě jdoucí adsorpce CO na vzorku *$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR*, mezi nimiž byl vzorek zahřát na 800 K. Počáteční koeficient ulpění se nezměnil, ale klesla hodnota maximálního pokrytí. Pozorovaný efekt je způsoben snížením počtu adsorpčních pozic na Rh pravděpodobně díky zmenšování aktivního povrchu rhodiových částic v důsledku koalescence [29]. Tento jev bude diskutován později při procesech spojených s ohřevem systému Rh/CeO_x.



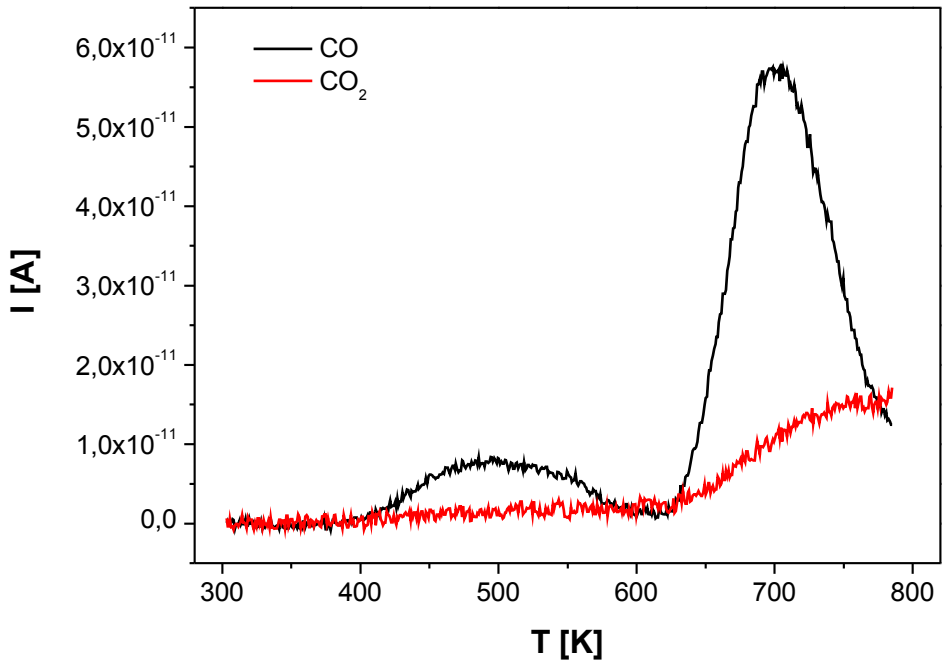
Obrázek 18: Porovnání koeficientů ulpění v závislosti na relativním pokrytí vzorků adsorbovaným CO vztaženým k Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR.



Obrázek 19: Porovnání závislosti koeficientu ulpění na relativním pokrytí CO vzorku Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR při prvních dvou adsorpčních experimentech.

Na obrázku 20 je uveden příklad desorpčního spektra pro CO a CO_2 získaného po adsorpci CO a v průběhu ohřevu vzorku *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR* na 800 K. V případě CO pozorujeme dva desorpční stavy na teplotách přibližně 500 K a 700 K. K produkci CO_2 dochází při teplotě vyšší než 650 K. Tyto výsledky se mírně liší v provnání s Rh/CeO$_x$ s oxidovanou vrstvou oxidu ceru připravenou metodou magnetronového naprašování a se srovnatelným množstvím rhodia [13], kde byly pozorovány také dva desorpční stavy pro CO, ale produkce CO_2 byla zaznamenána při obou těchto stavech a na stejných teplotách. Teplota prvního desorpčního maxima se navíc mírně liší, zatímco teplota druhého desorpčního maxima je srovnatelná pro vzorky s oxidovanou, nebo vysoce redukovanou vrstvou oxidu ceru.

Porovnáním výsledků získaných ze systémů *Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR*, *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* a *Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 2 - VR* lze říci, že na vzorku s orientovanou vrstvou CeO$_x$ jsou oba desorpční stavy na výrazně vyšších teplotách než u systémů s vrstvami oxidu ceru připravovanými metodou magnetronového naprašování.



Obrázek 20: Desorpční spektra CO a CO_2 pro vzorek Rh/CeO$_x$/Cu - 2 - VR.

V tabulce 2 jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny desorpční energie získané podle vztahu (4) pro první desorpční maximum CO společně s přibližným množstvím deponovaného rhodia na daných systémech. Odtud je vidět, že vzorky s vysoce redukovaným oxidem ceru mají mírně nižší energii desorpce CO než oxidované systémy se srovnatelným množstvím Rh [13]. Energii desorpce pozorujeme vyšší pro vysoce orientovaný vzorek než pro polykrystalický. Takto výrazný rozdíl může být způsoben jinou strukturou systému i menším množstvím deponovaného Rh. Na systému Rh/CeO_x bylo totiž pozorováno snižování energie desorpce s rostoucím množstvím depozitu [13]. Jak je vidět z výše uvedených výsledků, struktura oxidu ceru hraje výraznou roli při desorpci CO a může tak ovlivňovat reakční vlastnosti systémů.

Vzorek	**Množství Rh [ML]**	**E_{Des} [kJ/mol]**
$Rh/CeO_x/Cu$ - 2 - VR	1,6	137,1
$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR	1,7	137,1
$Rh/CeO_x/Cu(111)$ - 2 - VR	0,4	169,2
$Rh/CeO_x/Cu$ - Ox [H]	1,5	149,2

Tabulka 2: Desorpční energie.

Desorpce CO, které odpovídá první desorpční stav [8, 10], je totiž předpokladem pro reakci $CO + O \rightarrow CO_2$. Jak již bylo uvedeno, při adsorpci CO dochází k disociaci určité části adsorbovaných molekul oxidu uhelnatého v závislosti na morfologii povrchu a na teplotě. Při zvýšené teplotě dochází k desorpci CO, při níž může reagovat kyslík chemisorbovaný v blízkosti desorbující molekuly CO za vzniku CO_2. Stubenrauch a Vohs ve svých experimentech s izotopicky značkovaným CO ($^{13}C^{18}O$) zjistili, že kyslík podílející se na této reakci může pocházet jak z disociovaného CO, tak z podložky oxidu ceru [8]. Z obrázku 20 je ale vidět, že při desorpci CO k žádné tvorbě CO_2 nedochází, i když na takovémto povrchu by měla být disociace CO nezanedbatelná. Vysvětlením může být to, že v případě systémů s vysoce redukovanými vrstvami oxidu ceru není pro reakci dostupný téměř žádný kyslík, jelikož dochází k vytvoření vazby mezi kyslíkem z disociovaného CO a Ce^{3+} (viz výše).

Po ukončení prvního desorpčního stavu na povrchu není přítomno již žádné CO, ale na rhodiových částicích zůstal uhlík po disociaci oxidu uhelnatého [8, 9]. Podle Stubenraucha a Vohse může procento disociovaného CO na systémech s redukovaným

CeO_x dosáhnout až 60 % [8]. S rostoucí teplotou také dochází k migraci kyslíku ve vrstvě CeO_x [20]. Jelikož pozorujeme druhý desorpční stav CO a společně s ním i produkci CO_2, můžeme tento pík přisoudit reakci $C + O \rightarrow CO$, popřípadě $C + O + O \rightarrow CO_2$, přičemž uhík je produktem disociace CO a kyslík pochází z vrstvy oxidu ceru, který při zvýšené teplotě promigroval z CeO_x na povrch rhodiových částic, kde se tak stal dostupným pro reakci s uhlíkem. Z výsledků zmíněných výše můžeme přitom říci, že teplota potřebná pro migraci kyslíku ve vrstvě oxidu ceru nezávisí na míře redukce oxidu ceru, ale závisí na jeho struktuře. Pohyblivost kyslíku ve vysoce orientovaných vrstvách CeO_x je za stejné teploty menší než u polykrystalických vrtev [10, 11], a proto na *Rh/CeO$_x$/Cu(111) - 2 - VR* pozorujeme pouze první desorpční stav. Druhý desorpční stav CO je tedy evidencí o migraci kyslíku z podložky oxidu ceru na rhodiové částice.

Tomuto odpovídají i změny na XPS spektrech (obrázky 15, 16 a 17). Po desorpci je oxid ceru redukovaný a na povrchu již není přítomen žádný uhlík, jelikož se kyslík z podložky podílel na reakci s uhlíkem z disociovaného CO, čemuž napovídá snížení intenzity píku C 1s a posun k nižším vazebným energiím Rh 3d. Ohřevem vzorku na 800 K navíc zmizel vedlejší kyslíkový pík, což by mohlo být způsobeno reorganizací povrchu za vysoké teploty.

Dále došlo k výraznému snížení intezity Rh. Pro redukovatelné oxidy, jako například TiO_2 a Nb_2O_5, je typická takzvaná silná interakce mezi kovem a substrátem. Tato interakce se projevuje zejména zapouzdřením kovových částic tenkou redukovanou vrstvou příslušného oxidu při ohřevu systému nad 800 K. CeO_2 jako snadno redukovatelný oxid se však silnou interakcí s rhodiem nevyznačuje a pro tento systém dosud zapouzdření rhodiových částic nebylo pozorováno [32]. Snížení intezity tedy bude pravděpodobně způsobeno změnou morfologie rhodiových částic, jejich koalescencí a stabilizací povrchu systému vlivem zvýšené teploty, což bylo pozorováno například na Rh/Al_2O_3 [29].

Tomuto vysvětlení napovídají i XPS spektra (obrázky 15, 16 a 17) po dalších třech cyklech adsorpce a desorpce. Jelikož se povrch po první desorpci stabilizoval, na spektrech O 1s, C 1s i Rh 3d nejsou pozorovatelné praktický žádné změny. Oxid ceru je však výrazně oxidovanější než po první desorpci. Tento efekt je pravděpodobně způsoben opětovným ohříváním vzorku a rovnoměrnějšímu rozložení kyslíkových vakancí v celém objemu vrstvy oxidu ceru.

4.4 Povrchové reakce

V kapitolách 4.1 až 4.3 byly popsány vlastnosti systému Rh/CeO_x a také byla navržena hypotéza o migraci kyslíku z oxidu ceru na rhodiové částice. Cílem reakčních experimentů uvedených v této kapitole bylo potvrdit migraci kyslíku z vrstev oxidu ceru na Rh a určit, jaký efekt má tento jev při povrchových reakcích oxidu uhelnatého a kyslíku a do jaké míry se na této reakci zkoumaný substrát aktivně podílí.

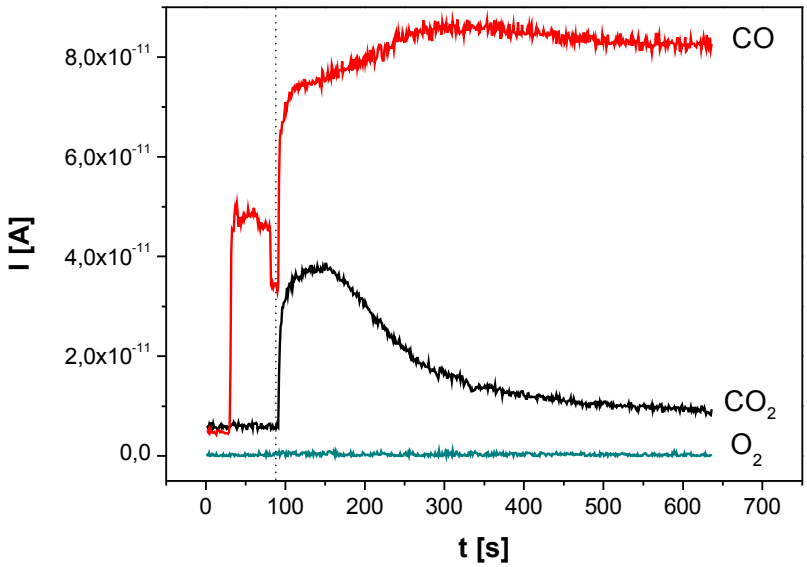
4.4.1 Reakce v přechodovém stavu

V kapitole 3.3 je stručně popsán princip a průběh těchto reakčních experimentů. Na obrázku 21 a 22 vidíme příklady reakčních křivek získaných na vzorku *$Rh/CeO_x/Cu$ - 1 - Ox*. V obou spektrech jsou uvedeny změřené signály pro CO, O_2 a CO_2. V prvním případě byl na vzorku preadsorbován kyslík a ve druhém CO. Takto připravené povrchy byly dále za teploty 440 K exponovány v prvním případě oxidem uhelnatým a kyslíkem ve druhém. Z obrázků je patrno, že v obou případech probíhá poměrně intenzivní reakce $CO + O \rightarrow CO_2$ typu Langmuir – Hinshelwood (viz obrázek 1).

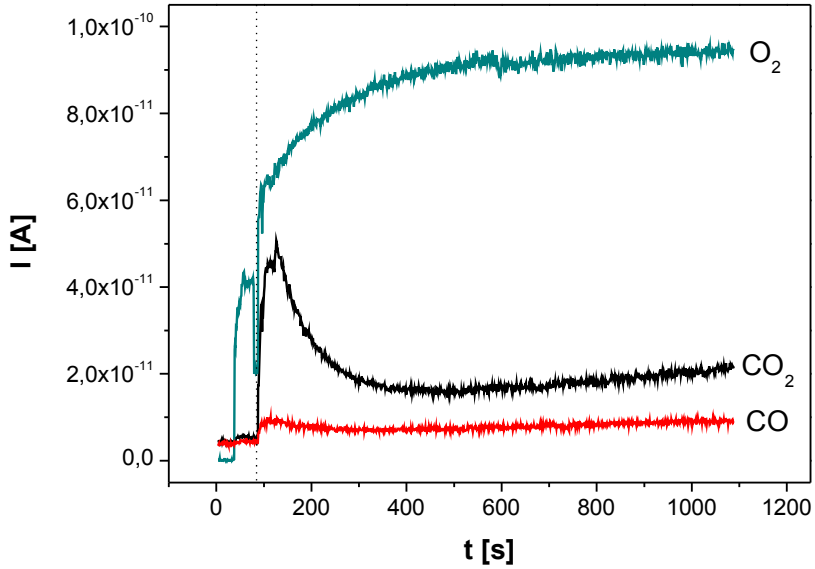
Engel a Ertel ve své práci píší [31], že na povrchu přechodného kovu (M: Rh, Pd, Pt, …) za pokojové teploty O_2 adsorbuje disociativně. Atomární kyslík poté může chemisorbovat, nebo s kovem vytvořit oxidovou vazbu a včlenit se do povrchu. V případě rhodia v intervalu námi používaných teplot a tlaků převládá chemisorpce. Tento chemisorbovaný kyslík se může podílet na oxidaci CO, zatímco kyslík, který s kovem vytvořil oxidovou vazbu, do reakcí nemůže přispívat. Dále uvádí, že pokud dochází k adsorpci CO na povrch s preadsorbovaným kyslíkem, ten se přeskupí tak, že se zmenší vzdálenosti mezi sousedními atomy kyslíku, dojde k oslabení vazby M – O díky repulzivním vazbám O – O a CO adsorbuje mezi kyslíkové atomy. Jedná se tedy o kooperativní adsorpci a takovýto systém je vysoce reaktivní i za pokojové teploty, jelikož CO_2 je na povrchu velmi slabě vázáno a již při pokojové teplotě desorbuje hned, jak se vytvoří.

Pokud naopak dochází k adsorpci kyslíku na povrch předexponovaný oxidem uhelnatým, CO blokuje adsorpční pozice pro kyslík a inhibuje tak adsorpci kyslíku. Jestliže dochází ke společné adsorpci CO a O_2 na povrch přechodového kovu, koadsorpce je kompetitivní, vytvářejí se domény adsorbátů oxidu uhelnatého a kyslíku a

reakce tak může probíhat pouze na jejich hranicích, což snižuje její intenzitu.



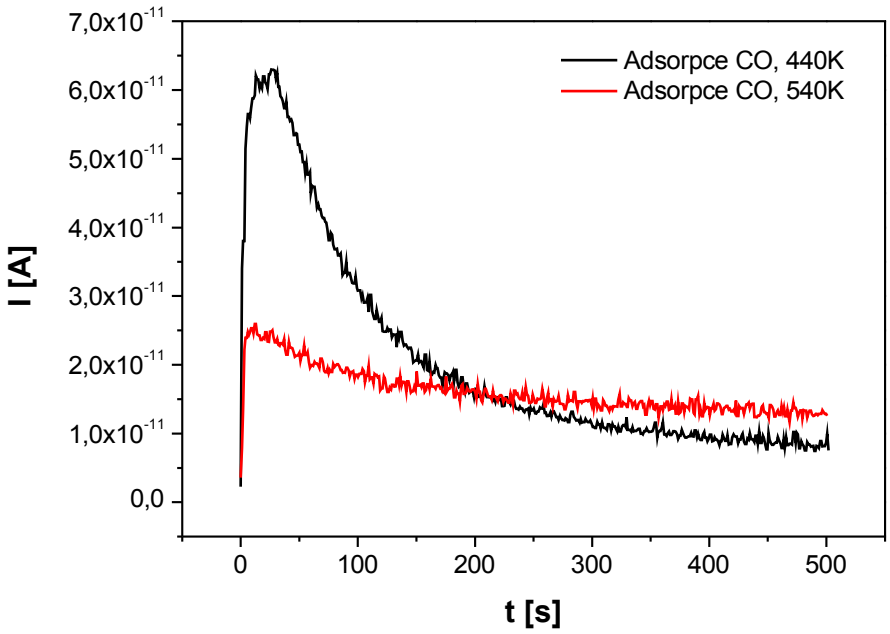
Obrázek 21: Adsorpce CO na povrch Rh/CeO_x/Cu - 1 - Ox s predsorbovaným kyslíkem za 440 K. Čárkovaná čára vyznačuje začátek adsorpce na vzorku, před ní se nastavoval tlak CO na referenci.



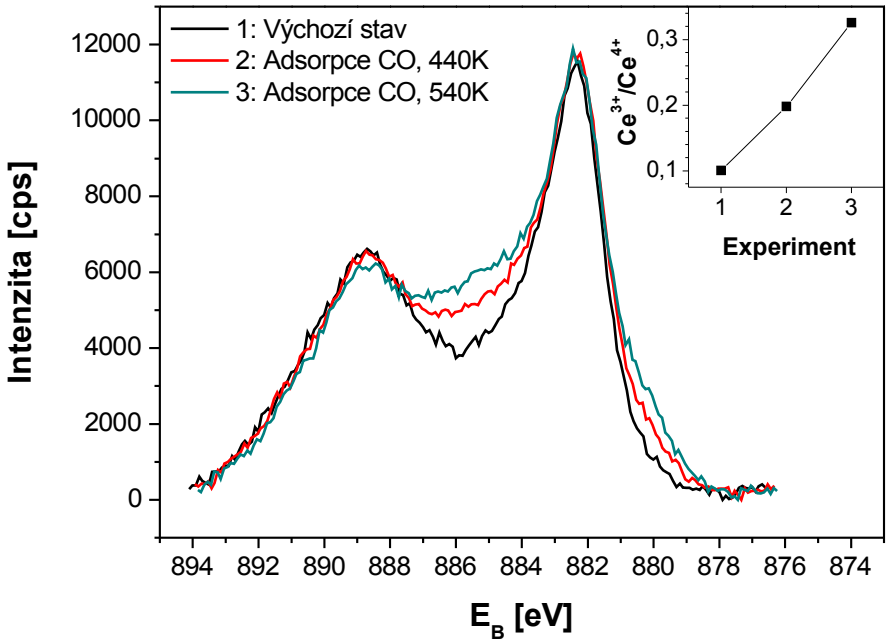
Obrázek 22: Adsorpce O_2 na povrch Rh/CeO_x/Cu - 1 - Ox s preadsorbovaným CO za 440K. Čárkovaná čára vyznačuje začátek adsorpce na vzorku, před ní se nastavoval tlak O_2 na referenci.

V našich reakčních experimentech byla při adsorpci CO na povrch s preadsorbovaným kyslíkem pozorována tvorba CO_2 za zvýšené i pokojové teploty na všech proměřovaných systémech. Tyto výsledky jsou v souladu s literaturou [31]. Pokud však před adsorpcí CO nedošlo k preadsorbování povrchu kyslíkem, ale k ohřevu vzorku nad 440 K, produkce CO_2 byla pozorována také. Toto je patrno například z obrázku 23, kde je porovnána produkce CO_2 na vzorku *Rh/CeO$_x$/Cu - 4 - VR* dvou po sobě následujících adsorpcích CO za teplot 440 K a 540 K, přičemž před první adsorpcí CO byl povrch předexponován kyslíkem. Černá křivka, která přísluší klasické reakci v přechodovém stavu, svým tvarem poměrně dobře odpovídá mechanismu Langmuir – Hinshelwood popsaného v kapitole 2.1. Dochází tedy k odreagování kyslíku chemisorbovaného na povrchu rhodiových částic oxidem uhlenatým, přičemž s postupným úbytkem kyslíku na povrchu reakce vyhasíná. Obdobný reakční mechanismus je pozorovatelný i na červené křivce, která znázorňuje produkci CO_2 při adsorpci CO na povrch bez preadsorbovaného kyslíku za teploty 540 K. Jeho intenzita na začátku reakce je výrazně menší, avšak nezanedbatelná, což odpovídá menšímu množství kyslíku přítomného na povrchu Rh na začátku reakce. Množství oxidu uhlenatého, které na vzorek deponujeme, je ale výrazně vyšší, než množství, kterým bychom dosáhli saturačního pokrytí. K reakci by proto nemělo docházet kvůli saturaci povrchu adsorbovaným CO a protože systému není dodáván kyslík pomocí molekulového svazku. Projevuje se zde tedy i další reakční mechanismus. Z obrázku 23 je také vidět, že reakční křivky neklesají s postupující reakcí na nulovou intenzitu CO_2, což by blo typické pro klasický Langmuir – Hinshelwoodův mechanismus, ale ustálí se na určité konstantní hodnotě. Tato hodnota je vyšší pro vyšší použité teploty.

Vysvětlením tohoto jevu a také netypického tvaru reakčních křivek může být migrace kyslíku z oxidu ceru na rhodiové částice při zvýšené teplotě. Pohyblivost kyslíku v daném systému je pro určitou teplotu konstantní. Příspěvek k reakci způsobený tímto mechanismem je proto konstantní v průběhu celého experimentu, čemuž odpovídá ustálení reakce na určité hodnotě. Pokud je teplota vyšší, migrace kyslíku je intenzivnější, což se projeví také na množství produkovaného CO_2 (koncová část červené křivky na obrázku 23 je intenzivnější než obdobná část černé křivky). Přítomnost slabé reakce typu Langmuir – Hinshelwood na povrchu bez preadsorbovaného kyslíku může být způsobena ohřevem vzorku mezi jednotlivými měřeními, přičemž by došlo k migraci kyslíku z CeO_x na povrch rhodiových částic.



Obrázek 23: Porovnání produkce CO_2 pro vzorek $Rh/CeO_x/Cu$ - 4 - VR při reakčních experimentech za různé teploty.



Obrázek 24: XPS Ce 3d spektra a vývoj Ce^{3+}/Ce^{4+} (ve vloženém grafu) pro vzorek $Rh/CeO_x/Cu$ - 4 - VR v průběhu reakčních experimentů.

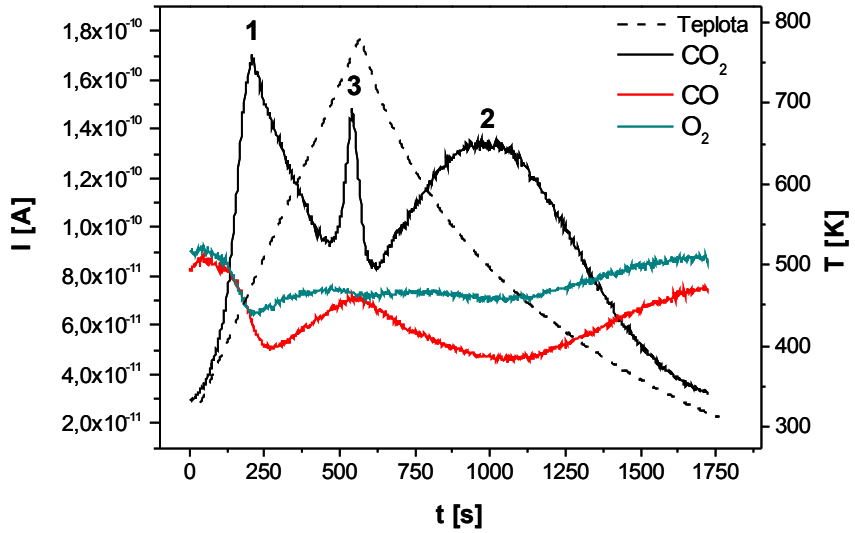
Toto vysvětlení podporují i XPS měření. Na obrázku 24 je uveden vývoj Ce 3d spekter vzorku *Rh/CeO$_x$/Cu - 3 - R* v průběhu zmiňovaných reakčních experimentů. Je zde znázorněn výchozí stav po adsorpci kyslíku, a stavy po dvou následujích adsorpcích CO za zvýšených teplot. Ve vloženém grafu je vývoj parametru Ce^{3+}/Ce^{4+}. Po předexpozici povrchu kyslíkem je oxid ceru oxidovaný. Adsorpcí CO za teploty 440 K dojde k jeho částečné redukci, která se ještě zvýrazní při teplotě 540 K. Jelikož CO neadsorbuje na CeO_x, ale na Rh [7, 12], musí docházet k migraci kyslíku na rhodiové částice, aby byl přístupný pro reakci.

Velice netypickým výsledkem je ovšem produkce CO_2 při adsorpci kyslíku na povrch preadsorbovaný oxidem uhelnatým (viz obrázek 22). Podle [31], by na takovémto systému nemělo docházet k adsorpci kyslíku, a tedy ani k žádné reakci. V našich experimentech byla ale v případech předexpozice povrchu oxidem uhelnatým pozorována tvorba CO_2 pouze za teploty vyšší než 440 K a pouze na vzorku *Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox* s plně oxidovanou vrstvou oxidu ceru.

To, že tato reakce byla pozorována pouze na systému *Rh/CeO$_x$/Cu - 1 - Ox*, pravděpodobně nesouvisí s mírou redukce oxidu ceru, jelikož v oxidovaném i redukovaném oxidu ceru je pohyblivost kyslíku obdobná (viz kapitola 4.3). Důvodem je pravděpodobně odlišná struktura vrstvy CeO_x. Ve studii prováděné v naší skupině, která se zabývá přípravou a vlastnostmi systému oxidu ceru metodou magnetronového naprašování na různých površích, jako jsou například uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes), bylo zjištěno, že struktura a zejména poréznost oxidu ceru se výrazně liší pro různé úhly naprašování. Tento efekt se také výrazně projevuje na vlastnostech a reaktivitě systému [33]. Použité vzorky byly připravovány v rozsáhlém časovém období. Jejich struktura a vlastnosti se tedy vzájemně mohou výrazně lišit.

4.4.2 Reakce v ustáleném stavu

Experiment reakce v ustáleném stavu je popsán v kapitole 3.3. Typická reakční křivka pro CO_2 , tedy závislost $I(t)$, je znázorněna na obrázku 25 společně s půběhem teploty a s proudy odražených molekul CO a O_2. Na obrázku pozorujeme tři reakční stavy pro CO_2, které se liší tvarem, intezitou i polohou. Cílem těchto experimentů je popis reakčních mechanismů pro jednotlivé stavy a určení, jakou roli v těchto mechanismech hraje podložka oxidu ceru.



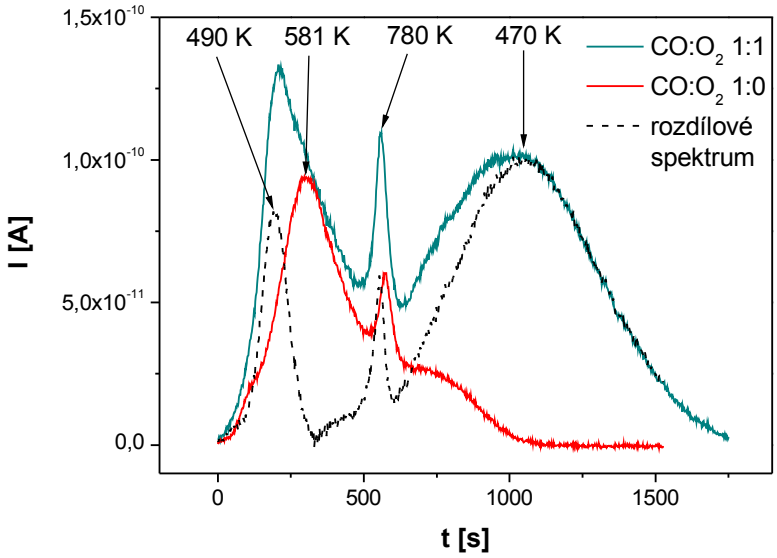
Obrázek 25: Příklad reakční křivky CO_2 při reakci v ustáleném stavu pro $Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R.

Abychom určili vliv kyslíku pocházejícího ze substrátu oxidu ceru a ze svazku O_2, byl při různých reakčních cyklech měněn poměr CO : O_2. V tabulce 3 jsou uvedeny intenzity v reakčních maximech s odečteným pozadím pro různé reakce na systému *$Rh/CeO_x/Si$ - 4 - R*, a dále je zde uveden celkový výtěžek oxidu uhličitého, označený *$A(CO_2)$*, který byl získán integrací křivky CO_2 v celém proměřovaném časovém intervalu dané reakce. Z tabulky je vidět, že tento výtěžek je nejvyšší pro poměr CO : $O_2 \approx 2 : 1$, což je stechiometrický poměr reakce $CO + O \rightarrow CO_2$. Je však také patrno, že při poměru CO : $O_2 \approx 1 : 0$ je celkový výtěžek reakce stále poměrně veliký. Příspěvek kyslíku pocházejícího z povrchu systému Rh/CeO_x je tedy srovnatelný s příspěvkem kyslíku z molekulového svazku.

CO : O_2	**$A(CO_2)$ [A.s]**	**Intenzita maxim [A]**		
		1	**2**	**3**
1 : 1	$6{,}8.10^{-8}$	$1{,}3.10^{-10}$	$9{,}3.10^{-11}$	$6{,}0.10^{-11}$
2 : 1	$8{,}7.10^{-8}$	$1{,}2.10^{-10}$	$9{,}4.10^{-11}$	$6{,}3.10^{-11}$
5 : 1	$4{,}7.10^{-8}$	$8{,}0.10^{-11}$	$7{,}2.10^{-11}$	$5{,}5.10^{-11}$
1 : 0	$1{,}5.10^{-8}$	$5{,}3.10^{-11}$	$2{,}8.10^{-11}$	$3{,}9.10^{-11}$

Tabulka 3: Parametry systému $Rh/CeO_x/Si$ - 4 - R pro různé poměry CO : O_2.

Tomuto také odpovídá obrázek 26, kde jsou uvedeny reakční křivky dvou po sobě následujících reakčních cyklech na vzorku *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R*, přičemž při první reakci byl poměr CO : O_2 ≈ 1 : 1 a při druhé CO : O_2 ≈ 1 : 0. Je zde také vyznačeno rozdílové spektrum těchto dvou reakčních křivek, které naznačuje, že kyslík z povrchu systému Rh/CeO$_x$ se reakce účastní za vyšších teplot než kyslík z molekulového svazku. Tento výsledek koresponduje s efekty popsanými v kapitole 4.3. Z průběhu reakční křivky při poměru CO : O_2 ≈ 1 : 0 můžeme také říci, že intenzita reakce se výrazně snižuje s klesajícím množstvím kyslíku dostupného pro reakci.

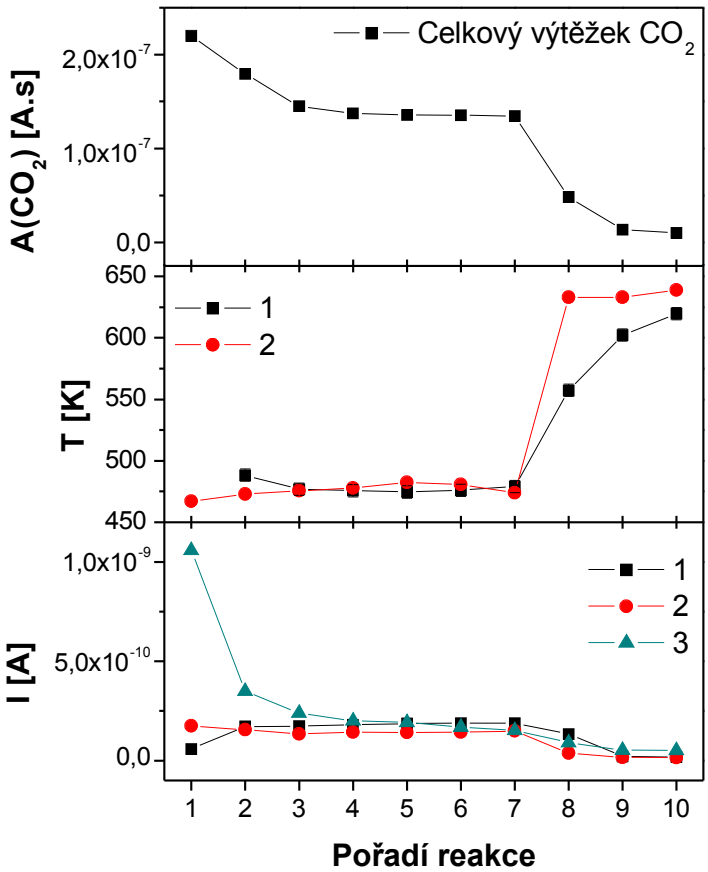


Obrázek 26: Reakční křivky s různým poměrem CO : O_2 a rozdílové spektrum pro vzorek Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R.

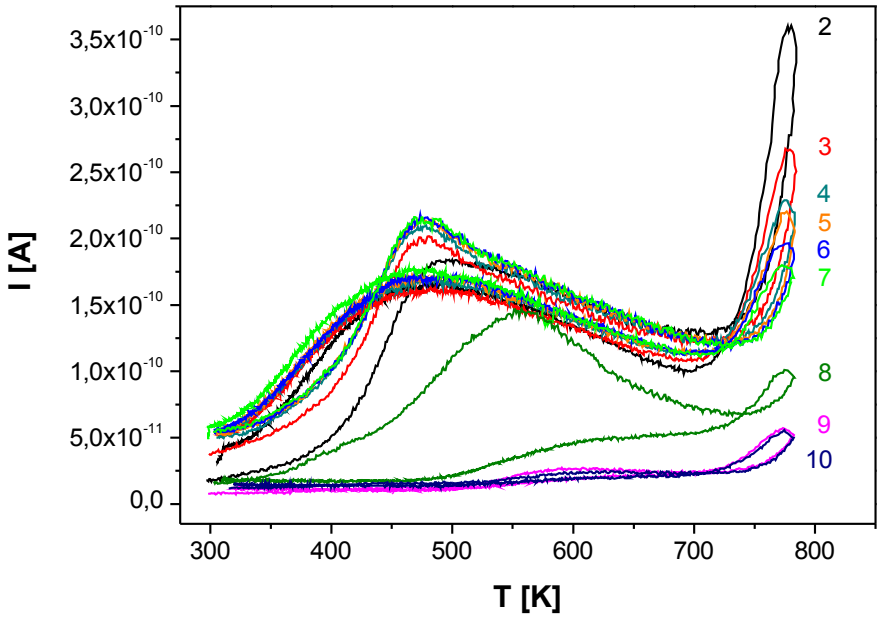
Na obrázku 27 je uveden vývoj parametrů získaných z hysterezních křivek pro systém s částečně redukovaným oxidem ceru *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R*, které jsou vyznačeny na obrázku 28. Na obrázku 27 jsou vyneseny závislosti celkového výtěžku oxidu uhličitého *A(CO_2)*, polohy *T* reakčních maxim 1 a 2 (maximum 3 je vždy na 800 K) a intenzit *I* reakčních maxim 1, 2 a 3 na pořadí reakce na daném systému. Pro reakce 1 – 7 byl poměr CO : O_2 ≈ 1 : 1, ve zbylých třech reakcích pak činil poměr CO : O_2 ≈ 1 : 0.

Obdobná sada údajů pro systém *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* s vysoce redukovanou vrstvou oxidu ceru je znázorněna na obrázcích 29 a 30. Při reakcích na tomto systému však není pozorován reakční stav 3, což je patrno z obrázku 31. Zde jsou pro srovnání znázorněny hysterezní křivky pátých reakcí na *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* a *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R*,

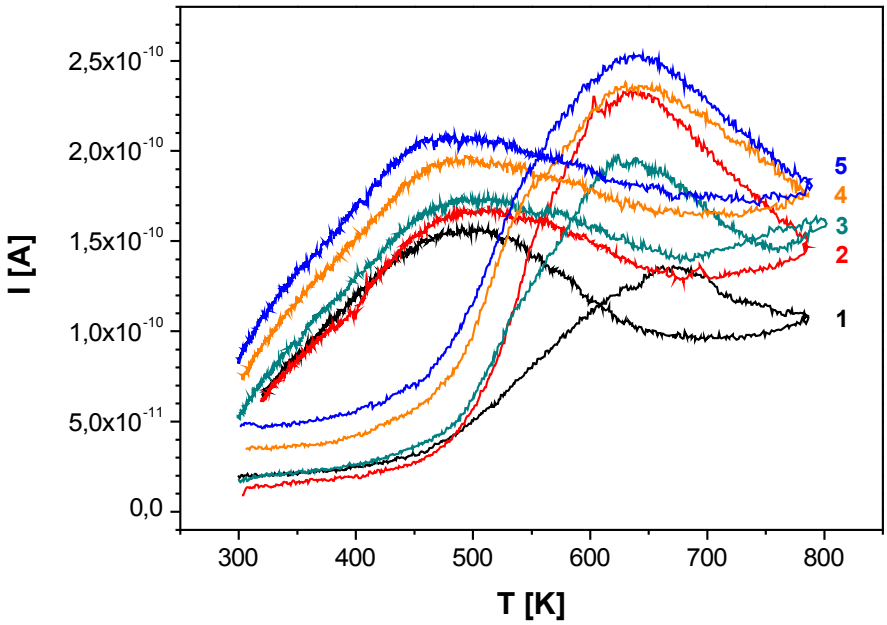
při kterých jsou systémy již stabilizovány (bude dále diskutováno). V obrázku 30 jsou proto uvedeny pouze maximální intenzity reakčních stavů 1 a 2. Všechny reakce na *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* byly provedeny s poměrem plynů CO : O_2 ≈ 1 : 1. Před prvním a po druhém reakčním cyklu byl vzorek ohřát v proudech CO a O_2 na 800 K a poté chladnul ve vakuu až na pokojovou teplotu. Systém v tomto stavu byl zkoumán pomocí fotoelektronové spektroskopie. Takto jsme byli schopni přibližně určit stav povrchu při maximální teplotě reakce.



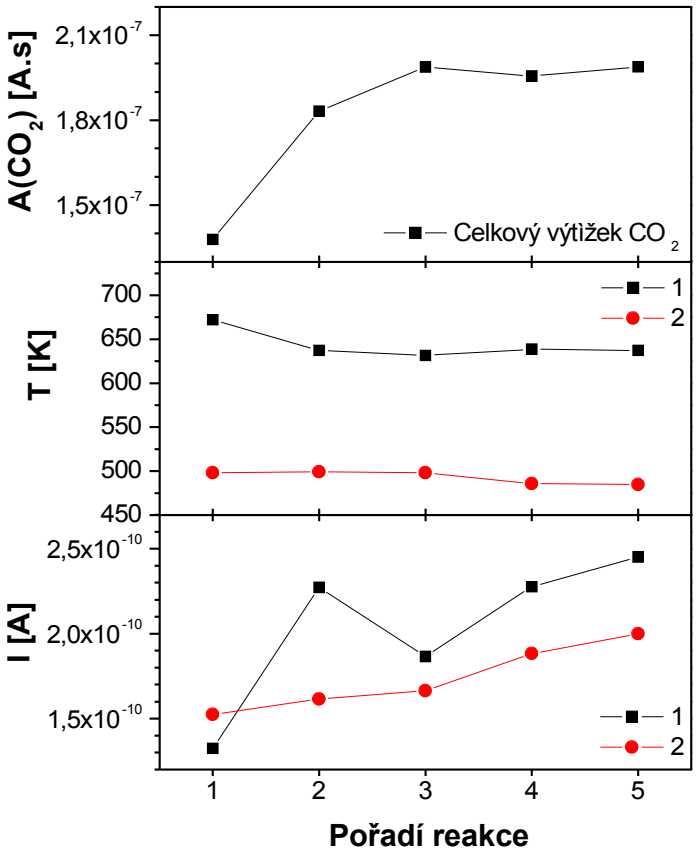
Obrázek 27: Vývoj parametrů celkového výtěžku, polohy maxim 1 a 2 a intenzity maxim 1, 2 a 3 pro reakce na vzorku Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R. CO : O_2 ≈ 1 : 1 pro reakce 1 – 7, CO : O_2 ≈ 1 : 0 pro reakce 8, 9 a 10.



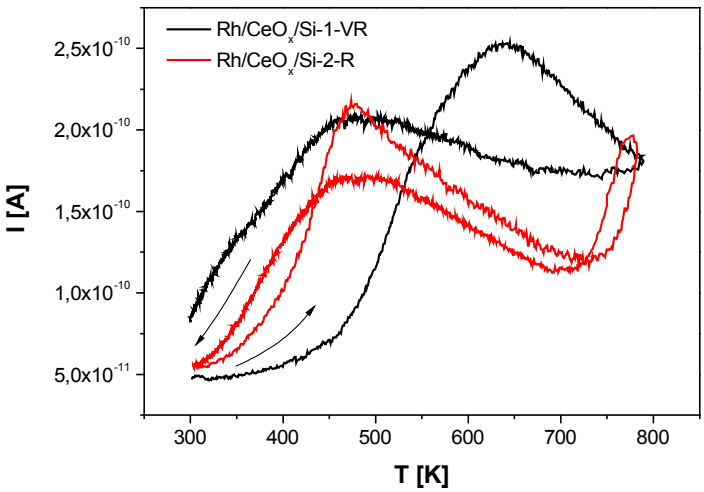
Obrázek 28: Vývoj hysterezních křivek CO_2 na vzorku $Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R. CO : O_2 ≈ 1 : 1 pro reakce 2 – 7, CO : O_2 ≈ 1 : 0 pro reakce 8, 9 a 10.



Obrázek 29: Vývoj hysterezních křivek CO_2 na vzorku $Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR. CO : O_2 ≈ 1 : 1 pro reakce 1 – 5.



Obrázek 30: Vývoj parametrů celkového výtěžku, polohy maxim 1 a 2 a intenzity maxim 1 a 2 pro reakce na vzorku Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR. CO : O$_2$ ≈ 1 : 1 pro reakce 1 – 5.



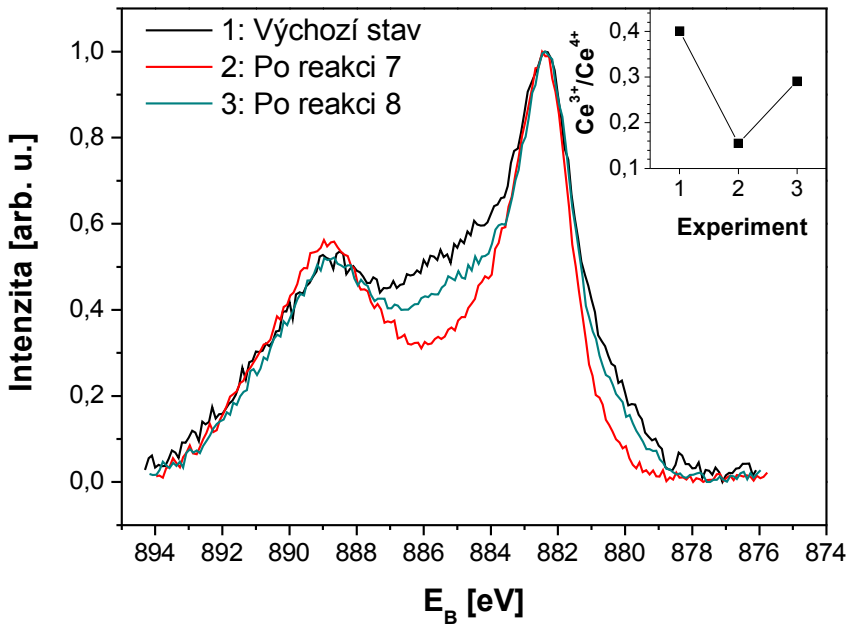
Obrázek 31: Porovnání hysterezních křivek reakcí 5 pro systémy Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR a Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R.

Z vývoje parametrů vynesených na obrázcích 27 a 30 je vidět, že v několika prvních reakčních cyklech dochází k jakési stabilizaci systému Rh/CeO_x. Tato stabilizace se pravděpodobně projevuje čištěním povrchu, prooxidováním vrstvy CeO_x a změnou morfologie rhodiových částic vlivem vysoké teploty. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2, vzorky s částečně redukovaným oxidem ceru jsou kontaminovány značným množstvím nečistot. Při ohřevu systému nad 800 K dochází k jejich desorpci (viz kapitola 4.3), ale zároveň k redukci oxidu ceru. Pokud je ale vzorek za zvýšené teploty vystaven kyslíkové atmosféře, dosáhne se částečné oxidace povrchových vrstev CeO_x [20]. Redukcí oxidu ceru iontovým bombardem je povrch poměrně dobře očištěn, jeho struktura je však do jisté míry poškozena. Při ohřevu vzorků dochází k restrukturalizaci systému, ale zároveň dochází ke koalescenci rhodiových částic (viz kapitola 4.3).

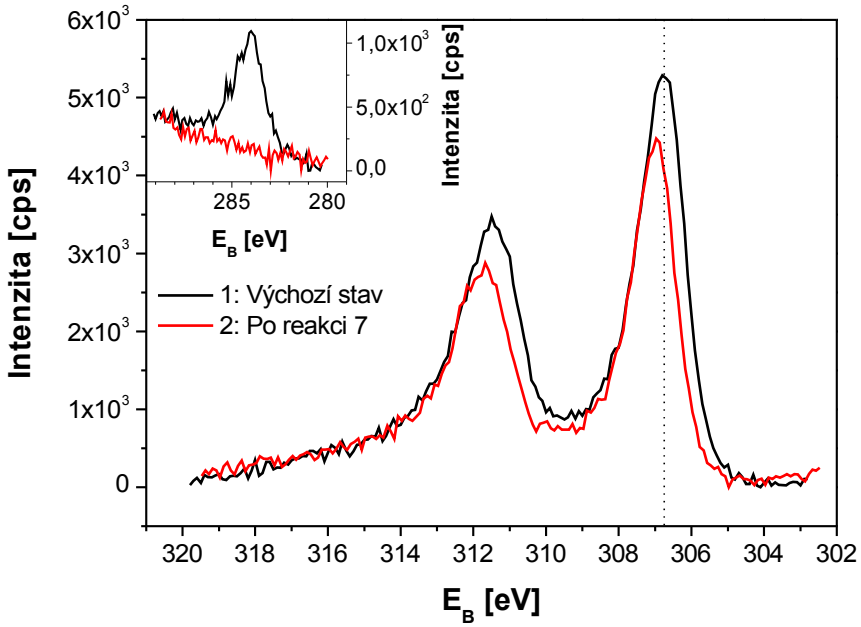
Tomuto napovídají i výsledky získané metodou fotoelektronové spektroskopie. Na obrázku 32 jsou uvedena XPS Ce 3d spektra pro stavy povrchu *$Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R* před první reakcí, po sedmé reakci, kdy je systém již stabilizován, a po osmé reakci, která je provedena s poměrem plynů $CO : O_2 \approx 1 : 0$. Ve vloženém grafu je vyznačen vývoj parametru Ce^{3+}/Ce^{4+} pro jednotlivé stavy systému. Na obrázku 33 jsou znázorněna XPS spektra Rh 3d a ve vloženém grafu C 1s pro tytéž stavy *$Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R*. Na obrázku 34 jsou uvedena XPS Ce 3d spektra vzorku *$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR* získaná před prvním reakčním cyklem, po páté reakci, kdy je systém již stabilizován, a po druhé reakci, která končila na 800 K a chladnutí probíhalo ve vakuu. Ve vloženém grafu je znázorněn vývoj parametru Ce^{3+}/Ce^{4+} pro jednotlivé stavy systému.

Mezi výchozím a ustáleným stavem pro *$Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R* došlo k výrazné oxidaci CeO_x díky expozici povrchu molekulovým svazkem kyslíku v průběhu reakcí, dále došlo k výraznému snížení intenzity píku C 1s příslušejícímu uhlíkovým nečistotám a ke zmenšení intenzity Rh 3d píku díky ohřevu systému na 800 K (viz kapitola 4.3). Totéž bylo pozorováno pro systém *$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR*. Změny v C 1s spektrech přitom nebyly pozorovány, jelikož již ve výchozím stavu žádné detekovatelné nečistoty nebyly přítomny.

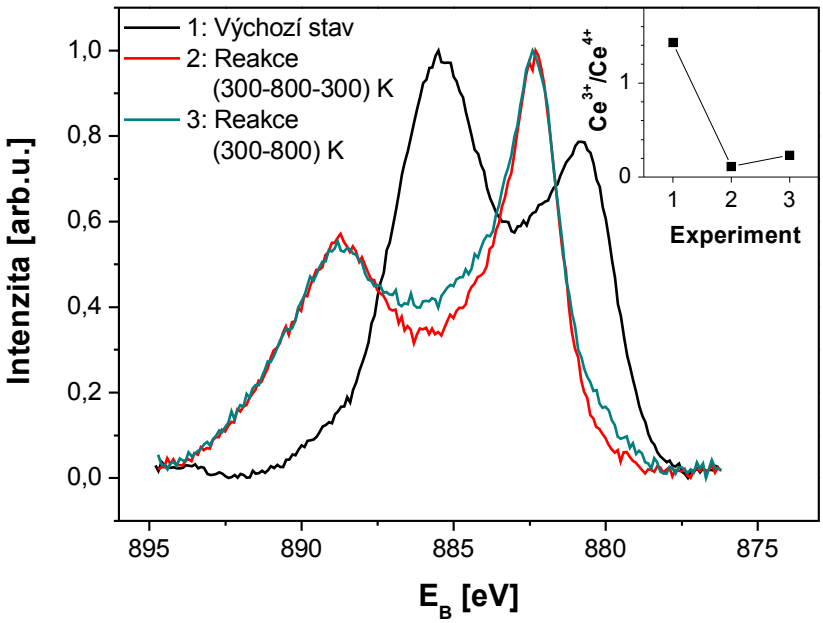
Stabilizace systému Rh/CeO_x tedy spočívá ve výrazné oxidaci povrchu oxidu ceru a ustálení produktivity CO_2, a tedy i aktivity katalyzátoru. Proces stabilizace je ale odlišný pro případy oxidovaného nebo redukovaného oxidu ceru, jak je patrno například z rozdílného vývoje celkového výtěžku CO_2 na obrázcích 27 a 30.



Obrázek 32: XPS Ce 3d spektra a Ce^{3+}/Ce^{4+} (ve vloženém grafu) pro $Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R ve výchozím stavu (1), po sedmé reakci (2) a po osmé reakci (3).



Obrázek 33: XPS spektra Rh 3d a C 1s (ve vloženém grafu) pro $Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R ve výchozím stavu (1), po sedmé reakci (2).



Obrázek 34: XPS Ce 3d spektra a Ce^{3+}/Ce^{4+} (ve vloženém grafu) pro $Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR ve výchozím stavu (1), po sedmé reakci (2) a po osmé reakci (3).

Porovnáme-li oba zmiňované systémy ve stabilizovaném stavu, *$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR* se jeví jako aktivnější katalyzátor díky vyšší celkové produkci CO_2. Množství depozitu je však větší než u *$Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R*. Bylo pozorováno, že s větším množstvím Rh na povrchu oxidu ceru, které ovšem nedosahuje souvislého pokrytí, je produkce CO_2 větší [13], což odpovídá výsledkům získaným v této práci. Stav CeO_x před napařením rhodia tedy nemá pozorovatelný efekt na množsví produkovaného CO_2. Z reakčních experimetnů provedených na systému *CeO_x/Si - 5 - R,* kde jsme nepozorovali prakticky žádnou produkci CO_2, navíc můžeme usoudit, že reakce probíhá pouze na rhodiových částicích. Tento výsledek dobře koresponduje s efekty zmíněnými výše.

Dále pozorujeme výrazný rozdíl ve tvaru hysterezních křivek (viz obrázek 31). Ačkoli stavy povrchů obou systémů jsou podle XPS spekter obdobné, teplota maxima druhého reakčního stavu je srovnatelná pro oba tyto systémy, zatímco pro první reakční stav je výrazně vyšší u *$Rh/CeO_x/Si$ - 1 - VR*. Třetí reakční stav zde dokonce není pozorován vůbec. Ve studii systému $Rh/CeO_x/Cu(111)$ prováděné pomocí rezonanční fotoelektronové spektroskopie s laditelným zdrojem röentgenova záření (SRPES) bylo

pozorováno, že v průběhu analogických experimentů si vzorky s oxidovaným a redukovaným oxidem ceru drží informaci o stavu před depozicí rhodia, což by také mohlo mít vliv na reaktivitu systému [34]. Tento efekt je však pomocí XPS nedetekovatelný, takže nemůžeme s jistotou říci, že zmiňované rozdíly jsou jeho důsledkem. Napovídají tomu ale výsledky z kapitoly 4.3. Teplota, při níž dochází k reakci $CO + O \rightarrow CO_2$, je totiž závislá na míře redukce a struktuře substrátu. Pro orientované systémy je tato teplota vyšší než u polykrystalických CeO_x díky menší pohyblivosti mřížového kyslíku. U systémů s vysoce redukovanými vrstvami oxidu ceru je reakční teplota vyšší než u oxidovaných CeO_x kvůli většímu počtu kyslíkových vakancí. Pro polykrystalické redukované vrstvy oxidu ceru je tedy k dosažení obdobné intenzity reakce jako u systémů s oxidovaným CeO_x zapotřebí vyšší teplota, nebo delší doba, po kterou je vzorek ohříván. Ferrizz a kol. pozorovali zvýšení teploty reakčního maxima při oxidaci C_2H_4 na Rh/CeO_x s redukovanou vrstvou oxidu ceru vůči oxidovanému CeO_x [3], kde tento jev také interpretovali menší pohyblivostí kyslíku v redukovaném CeO_x a menší dostupností kyslíku ze substrátu pro reakce probíhající na povrchu systému.

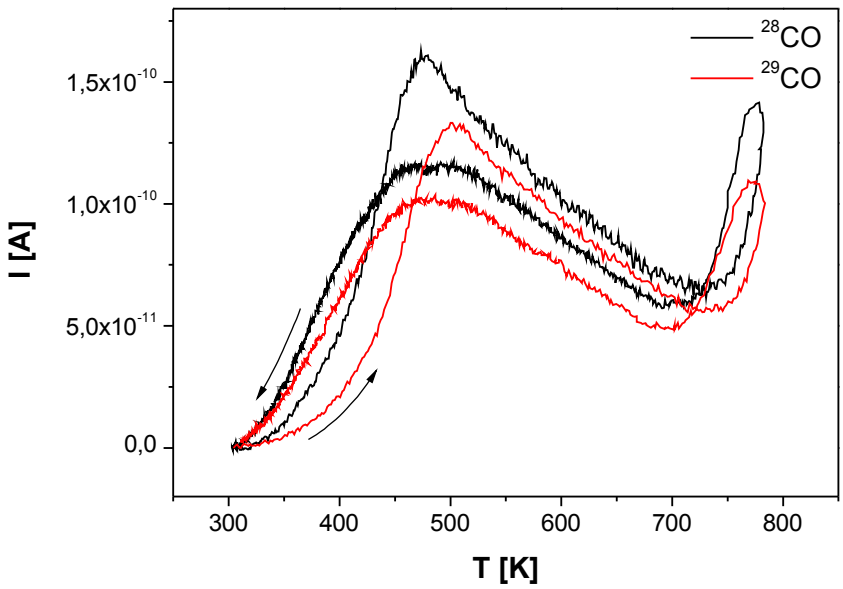
Tento efekt by vysvětloval i nepřítomnost třetího reakčního stavu na systému *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR*, pokud by tento stav podle kapitoly 4.3 odpovídal reakci $C + O + O \rightarrow CO_2$. Teplota vzorku potřebná k této reakci by totiž v tomto případě byla vyšší než maximální dosažená teplota v průběhu reakčního cyklu.

V případě druhého reakčního maxima je teplota stejná pro oba systémy a podle kapitoly 4.3 by při ní mělo docházet k reakci $CO + O \rightarrow CO_2$. Jedná se tedy zřejmě o jiný mechanismus této reakce než v případu prvního reakčního stavu. To může být způsobeno odlišným průběhem teploty nebo různou morfologií povrchu při začátku reakce. Bylo totiž pozorováno, že adsorpce různých plynů na rhodiové částice, například kyslíku, může způsobit podstatnou změnu jejich morfologie [25, 35]. Z obrázku 25 je díky odlišnému průběhu signálu CO a O_2 při nárůstu a poklesu teploty možno usoudit, že při prvním reakčním stavu je na vzorku preadsorbováno CO a ve druhém stavu je na povrchu preadsorbován kyslík. Při teplotách vyšších než teploty maxima prvního reakčního stavu je totiž pravděpodobnost adsorpce CO na povrchu velmi malá, kyslík ale omezen teplotou v používaném intervalu není [8, 31]. Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.4.1, proces reakce je v takto odlišných podmínkách různý.

V případě prvního reakčního stavu adsorbované CO na rhodiových částicích inhibuje adsorpční pozice pro kyslík. K reakci tedy může docházet až za teploty, při níž

CO začíná desorbovat, nebo za teploty, při níž migruje kyslík z oxidu ceru na Rh. Z rozdílového spektra na obrázku 26 jsme usoudili, že kyslík z podložky CeO_x se na reakci podílí za vyšších teplot než kyslík z molekulového svazku. Na začátku reakce je tedy klíčovým procesem desorpce CO. Při ní se uvolňují některé adsorpční pozice pro kyslík a může docházet k reakci. Jelikož je energie desorpce závislá na stavu a struktuře povrchu (viz kapitola 4.3), teplota prvního reakčního maxima se liší pro různé systémy.

V případě druhého reakčního stavu je povrch saturován kyslíkem, který nebrání adsorpci CO na Rh. K reakci tak může docházet po dosažení dostatečně nízké teploty pro adsorpci CO. V kapitole 4.3 je uvedeno, že pro systém Rh/CeO_x se srovnatelným množstvím rhodia je počáteční koeficient ulpění CO nezávislý na teplotě. Reakce bude tedy na všech proměřovaných systémech začínat na přibližně stejné teplotě, což odpovídá našim výsledkům.



Obrázek 35: Porovnání hysterezních křivek pro reakce ve stabilizovaném stavu pro systémy $Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R (^{28}CO) a $Rh/CeO_x/Si$ - 4 - R (^{29}CO).

Třetí reakční stav tedy podle kapitoly 4.3 odpovídá reakci $C + O + O \rightarrow CO_2$. Jelikož CO na povrchu Rh/CeO_x částečně disociuje a vrstvy oxidu ceru připravené metodou magnetronového naprašování obsahují velké množství objemových uhlíkových nečistot, které při vyšších teplotách difundují na povrch [13, 20], použili jsme pro odlišení těchto nečistot a produktů disociace adsorbovaného oxidu uhelnatého

izotopicky značkované ^{29}CO ($^{13}C^{16}O$). Cílem bylo zjistit, zda všechny tři reakční stavy přísluší reakcím s adsorbovaným CO nebo produktům jeho disociace. Výsledek je patrný z obrázku 35, kde jsou porovnány dvě hysterezní křivky reakcí ve stabilizovaném stavu pro vzorky *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R* a *Rh/CeO$_x$/Si - 4 - R*. V případě systému *Rh/CeO$_x$/Si - 4 - R* přitom bylo použito ^{29}CO, pro reakce na *Rh/CeO$_x$/Si - 2 - R* ^{28}CO. Tvary těchto hysterezních křivek jsou obdobné, drobné rozdíly v poloze prvního reakčního maxima a intezity jsou pravděpodobně způsobeny rozdílným množstvím rhodia (viz výše). Z toho můžeme usoudit, že adsorbované CO se podílí na reakcích ve všech třech reakčních stavech, a to ve formě molekuly CO v prvním a druhém reakčním stavu, nebo ve formě atomárního uhlíku v případě třetího reakčního stavu.

Z výše uvedených výsledků lze také usoudit, že kyslík z podložky CeO_x se podílí na reakcích ve všech reakčních stavech, ale pouze za zvýšené teploty. Tomuto odpovídá nejen rozdílové spektrum na obrázku 26, ale i výše zmiňovaný experiment s ukončením reakce na 800 K provedený po druhém reakčním cyklu na systému *Rh/CeO$_x$/Si - 1 - VR* (viz obrázky 30 a 34). Po této zkrácené reakci došlo k redukci oxidu ceru, což mělo za následek snížení celkového výtěžku dalšího reakčního cyklu kvůli ochuzení povrchové vrstvy o kyslík, který by mohl být k dispozici pro reakci. Efekt snížení intenzity produkce CO_2 je také vidět z vývoje hysterezních křivek reakcí 8 – 10 s poměrem CO : $O_2 \approx 1 : 0$ a jejich parametrů uvedených na obrázcích 27 a 28. Při těchto reakcích pozorujeme výraznou změnu všech parametrů, zejména však celkového výtěžku CO_2, který klesá v důsledku ochuzování oxidu ceru o kyslík, který je poskytován do reakcí a způsobuje redukci CeO_x (viz obrázek 32). Zmíněné efekty nám poskytují další potvrzení hypotézy o migraci kyslíku z podložky oxidu ceru na rhodiové částice.

Kapitola 5
Závěr

Tato práce je součástí komplexního studia systémů obsahujících oxid ceru připravený metodou magnetronového naprašování, kterým se v současné době zabývá naše vědecká skupina [13, 20, 33]. Jejím cílem bylo popsání katalytických vlastností Rh/CeO_x vůči oxidaci CO, zejména pak vysvětlení reakčních mechanismů při povrchových reakcích v ustáleném stavu a určení vlivu kyslíku pocházejícího ze substrátu.

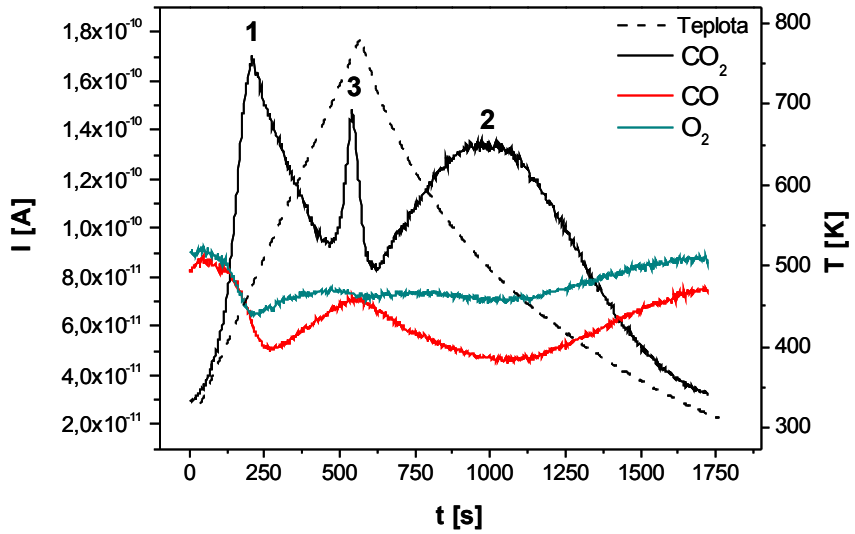
Při depozici rhodia dochází díky rozdílu elektronegativit mezi Ce a Rh k migraci kyslíku ze subtrátu oxidu ceru na rhodiové částice. Tento jev se projevuje oxidací vysoce redukovaného oxidu ceru a naopak redukcí oxidovaného substrátu. Kyslík je na rhodiu chemisorbován a rhodium vykazuje kovový charakter (viz kapitola 4.2).

Migrace kyslíku na rhodiové částice, kde je tento kyslík přístupný pro reakce, je intenzivnější při zvýšené teplotě. Pohyblivost kyslíku v oxidu ceru je přitom závislá na struktuře a míře redukce vrstvy CeO_x (viz kapitola 4.3 a 4.4.1). U vysoce orientovaných systémů je zapotřebí výrazně vyšší taploty než u polykrystalických.

Při povrchových reakcích CO a O_2 v ustáleném stavu byly pozorovány tři reakční stavy (viz obrázek 36). První stav, při nárůstu teploty, odpovídá reakci $CO + O \rightarrow CO_2$, přičemž povrch je preadsorbován oxidem uhelnatým. Tento reakční mechanismus se jeví závislý na morfologii a struktuře systému Rh/CeO_x. Druhý reakční stav, při chladnutí vzorku, přísluší reakci $CO + O \rightarrow CO_2$, kde je povrch preadsorbován kyslíkem. Tento reakční mechanismus je ovlivňován zejména teplotou systému. Třetí reakční stav, při maximální dosažené teplotě, jsme přisoudili reakci $C + O + O \rightarrow CO_2$. Z experimentů s izotopicky značkovaným ^{29}CO jsme určili, že uhlík účastnící se této reakce je produktem disociace adsorbovaného oxidu uhelnatého. Dále experimenty s různým poměrem intenzit proudu plynů ukázaly, že při nízkých teplotách při reakcích dominuje kyslík ze svazku plynu, zatímco při vyšší teplotě, která se liší pro jednotlivé systémy v závislosti na jejich struktuře a míře redukce, se více uplatňuje kyslík

pocházející ze substrátu oxidu ceru. Aby byl ale přístupný pro reakci s CO, musí docházet k jeho migraci na rhodiové částice.

Provedené experimetny tedy potvrdily proces migrace kyslíku ze substrátu CeO_x na Rh v UHV podmínkách, který byl navržen pro vyšší tlaky reaktantů [2]. Tento jev má přitom zásadní vliv na reaktivitu systému. Vrstvy oxidu ceru připravené metodou magnetronového naprašování se tedy jeví jako vhodné modelové systémy pro zkoumání katalytických reakcí díky přiblížení se vlastnostem a chrakteristikám reálných katalyzátorů.



Obrázek 36: Příklad reakční křivky CO_2 při reakci v ustáleném stavu pro $Rh/CeO_x/Si$ - 2 - R.

Seznam použité literatury

[1] Ghandi H.S., Graham G.W, McCabe R.W. (2003): Automotive exhaust catalysis. Journal of Catalysis 216, 433 – 442.

[2] Zafiris G.S., Gorte R.J. (1992): Evidence for Low-Temperature Oxygen Migration from Ceria to Rh. *Journal of Catalysis* **139**, 561 – 567.

[3] Ferrizz R.M., Egami T., Vohs J.M. (2000): Temperature programmed desorption study of the reaction of C_2H_4 and CO on Rh supported on α-Al_2O_3(0001), YSZ(100) and CeO_2 thin films. *Surface Science* **465**, 127 – 137.

[4] Pfau A., Schierbaum K.D., Göpel W. (1995): The electronic structure of CeO_2 thin films: the influence of Rh surface dopants. *Surface Science* **331 – 333**, 1479 – 1485.

[5] Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. (1998): Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surface Science* **409**, 307 – 319.

[6] Xiao W., Guo Q., Wang E.G. (2003): Transformation of CeO_2(111) to Ce_2O_3(0001) films. *Chemical Physics Letters* **386**, 527 – 531.

[7] Kundakovic L., Mullins D.R., Overbury S.H. (2000): Adsorption and reaction of H_2O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO_x(111) surfaces. *Surface Science* **457**, 51 – 62.

[8] Stubenrauch J., Vohs J.M. (1997): Support effects in the dissociation of CO on Rh/CeO_2(111). *Catalysis Letters* **47**, 21 – 25.

[9] Mullins D.R., Overbury S.H. (1999): CO Dissociation on Rh Deposited on Reduced Cerium Oxide Thin Films. *Journal of Catalysis* **188**, 340 – 345.

[10] Cordatos H., Bunluesin T., Stubenrauch J., Vohs J.M., Gorte R.J. (1996): Effect of Ceria on Oxygen Migration for Rh/Ceria Catalyst. *Journal of Physical Chemistry* **100**, 785 – 789.

[11] Zafiris G.S., Gorte R.J. (1993): Evidence for a Second CO oxidation Mechanism on Rh/Ceria. *Journal of Catalysis* **143**, 86 – 91.

[12] Matolín V., Sedláček L., Matolínová I., Šutara F., Skála T., Šmíd B., Libra J., Nehasil V., Prince K. C. (2008): Photoemission Spectroscopy Study of Cu/CeO_2 system: Cu/CeO_2 Nanosized Catalyst and CeO_2(111)/Cu(111) Inverse Model

Catalyst. *Jornal of Physical Chemistry C* **112**, 3751 – 3758.

[13] Ševčíková K. (2008): Bakalářská práce, MFF UK, Praha.

[14] Redhead P. A. (1962): Thermal desorption of gases. *Vacuum* **12**, 203 - 211.

[15] Kleint Ch., Brzóska K.-D. (1975): Základy a metodické problémy desorpční spektroskopie. *Czech Journal of Physics* **25**, 345 - 364.

[16] Ertl G. (1979): Scattering of atomic and molecular beams at metal surfaces. *Surface Science* **89**, 525 – 539.

[17] Brigs D., Seah M. P. (1990): Practical Surface Analysis, Second edition. John Wiley & Sons, Chichester, England.

[18] Stará I., Nehasil V., Matolín V. (1995): The influence of particle size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst. *Surface Science* **331 - 333**, 173 – 177.

[19] Šutara F., Cabala M., Sedláček L., Skála T., Škoda M., Matolín V., Prince K.C., Cháb V. (2008): Epitaxial growth of continuous CeO_2(111) ultra-thin films on Cu(111). *Thin Solid Films* **516**, 6120 – 6124.

[20] Zahoranová T. (2009): *Diplomová práce*, MFF UK, Praha.

[21] Holgado J.P., Munuera G., Espinós J.P., González-Elipe A.R. (2000): XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers. *Applied Surface Science* **158**, 164 – 171.

[22] Skála T., Šutara F., Cabala M., Škoda M., Prince K.C., Matolín V. (2008): A photoemission study of the interaction of Ga with CeO_2(111) thin films. *Applied Surface Science* **254**, 6860 – 6864.

[23] Hanyš P., Janeček P., Matolín V., Korotcenkov G., Nehasil V. (2006): XPS and TPD study of Rh/SnO_2 system – Reversible process of substrate oxidation and reduction. *Surface Science* **600**, 4233 – 4238.

[24] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. (1992): Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin – Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, United States of America.

[25] Lee C., Schmidt L.D. (1986): Structure effects in Ethane Hydrogenolysis on Rh/SiO_2 Catalysts. *Journal of Catalysis* **101**, 123 – 131.

[26] Berg C., Raaen S. (1992): An x-ray photoemission study of Ce – Rh, Ce – Pd and Ce – Ag interface. *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 8021 – 8028.

[27] Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W. (1998): Studies of the water-gas-shift reaction on ceria – supported Pt, Pd and Rh: implications for oxygen storage properties. *Applied Catalysis B: Enviromental* **15**, 107 – 114.

[28] Bunluesin T., Cordatos H., Gorte R.J. (1995): Study of CO oxidation kinetics on Rh/Ceria. *Journal of Catalysis* **157**, 222 – 226.

[29] Nehasil V. (1996): *Disertační práce*, MFF UK, Praha.

[30] Bowker M., Guo Q., Joyner R. (1991): CO and O_2 adsorption on Rh(110). *Surface Science* **253**, 33 – 43.

[31] Engel T., Ertel G. (1979): Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Advances in Catalysis* **28**, 1 – 73.

[32] Trovarelli A., deLeitenburg C. (1995): Metal-Support Interaction in Rh/CeO_2, Rh/TiO_2, and Rh/Nb_2O_5 Catalysts as Inferred from CO_2 Methanation Activity. *Journal of Catalysis* **156**, 171 – 174.

[33] Matolín V., Matolínová I., Václavů M., Khalakhan I., Vorokhta M., Fiala R., Píš I., Sofer Z., Poltierová – Vejpravová J., Mori T., Yoshikawa H., Ueda S., Kobayashi K.: Pt doped CeO_2 thin film catalysts prepared by magnetron sputtering. *Přijato pro vydání v časopise Langmuir.*

[34] Nehasil V., Ševčíková K., Zahoranová T., Tsud N., Skála T., Libra J.: Photoemission study of $Rh/CeO_2/Cu(111)$ systém – oxidation state, stability and interaction with adsorbed gases. *Přijato pro vydání v časopise Journal of Photoelectron Spectroscopy and Related Phenomena.*

[35] Xu J., Mullins D.R., Overbury S.H. (2006): CO adsorption and oxidation on CeO_2-supported Rh: Evidence for two types of Rh sites. *Journal of Catalysis* **243**, 158 – 164.