

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Tatiana Zahoranová

Vlastnosti oxidových vrstev připravovaných magnetronovým naprašováním

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Studijní program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

2009

V prvom rade ďakujem svojmu školiteľovi, Doc. RNDr. Václavovi Nehasilovi, Dr., za vedenie diplomovej práce, ochotu kedykoľvek poskytnúť cenné rady pri písaní textu a odborné konzultácie.

Ďakujem tiež Mgr. Michalovi Václavů za prípravu vzoriek metódou magnetronového napašovania a celému kolektívu v laboratóriu za podporu a vytvorenie výborného pracovného prostredia.

V neposlednom rade moja vďaka patrí rodičom za všestrannú podporu počas celého štúdia.

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

V Praze dne

Tatiana Zahoranová

Obsah

1	Úvod	5
2	Teoretická časť	7
2.1	Katalytické systémy	7
2.2	Systém CeO_x	9
2.3	Systém Au/CeO_x	10
2.4	Použité analytické metódy	12
2.4.1	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)	12
2.4.2	Termodesorpčná spektroskopia (TDS)	16
2.4.3	Metóda molekulárnych zväzkov (Molecular Beams)	18
2.4.4	Metóda magnetronového naprašovania	19
3	Cieľ práce	20
4	Experimentálna časť	21
4.1	Experimentálna aparatóra	21
4.2	Príprava vzoriek	23
4.3	Priebeh experimentu	24
5	Výsledky a diskusia	25
5.1	Základná charakteristika systémov	25
5.1.1	Systém CeO_x	25
5.1.2	Systém AuCeO_x	31
5.2	Reaktivita systémov	34
5.2.1	Štúdium adsorpcií a desorpcií metódou XPS	34
5.2.2	Štúdium desorpcie H_2O metódou TDS	46
6	Záver	54
	Literatúra	56

Název práce: Vlastnosti oxidových vrstev připravovaných magnetronovým naprašováním
Autor: Tatiana Zahoranová
Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
e-mail vedoucího: nehasil@nbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: Vďaka neustále rastúcemu automobilovému priemyslu a súčasne sprísňujúcim sa normám ohľadom životného prostredia, zvyšujú sa nároky na vývoj nových a výkonnejších katalytických systémov. V posledných rokoch bola v mnohých vedeckých prácach, týkajúcich sa systémov s prítomnosťou zlatých nanočastíc, potvrdená vysoká katalytická aktivita voči CO oxidácii či WGS (Water Gas Shift) reakcii. V diplomovej práci sme sa zaoberali katalytickými systémami $AuCeO_x$ a CeO_x , ktoré boli pripravené metódou magnetronového naprašovania. Systémy boli sledované metódami XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) a MB (Molecular Beams). Cieľom práce bolo vykonať základnú charakteristiku systémov $AuCeO_x$ a CeO_x , čo sa týka stability pri oxidačných a redukčných procesoch v aparátúre a následne overiť reaktivitu spomínaných systémov pri CO oxidácii, adsorpcii H_2O a WGS reakcii.

Klíčová slova: Heterogénna katalýza, oxid céru, zlato, Water Gas Shift reakcia, Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia, Termodesorpčná spektroskopia

Title: Properties of oxide films prepared by magnetron sputtering
Author: Tatiana Zahoranová
Department: Department of surface and plasma science
Supervisor: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
Supervisor's e-mail address: nehasil@nbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: Thanks to continuous growth of car industry and also more strict environmental standards, there exists increased demand for new and more efficient catalytic systems. Lately, there was confirmed high catalytic activity against CO oxidation or WGS (Water Gas Shift) reaction in many scientific works regarding systems with presence of gold nanoparticles. In this work we concerned with catalytic systems $AuCeO_x$ and CeO_x which were prepared by magnetron sputtering. Systems were monitored by the methods XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) and MB (Molecular Beams). The main goal of this work was to carry out the fundamental characteristic of the $AuCeO_x$ and CeO_x systems, regarding mainly the stability during oxidation and reduction processes in the apparatus, and subsequently verify the reactivity of given systems during CO oxidation, H_2O adsorption and WGS reaction.

Keywords: Heterogenous catalysis, Cerium oxide, Gold, Water Gas Shift reaction, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Thermal Desorption Spectroscopy

Kapitola 1

Úvod

Trend miniaturizácie, teda snaha o vývoj stále menších súčiastok, zariadení, obvodov v posledných desaťročiach zasiahol mnohé oblasti priemyslu. Ako príklad uvedieme optoelektroniku, polovodičový priemysel (integrované obvody), chemický priemysel atď. Neustálym zmenšovaním rozmerov sa do popredia dostávajú povrchové vlastnosti nad vlastnosťami objemovými. Táto skutočnosť kladie požiadavky na odbory zaoberajúce sa štúdiom povrchov. Zdokonaľujúce sa technológie a analytické metódy slúžia k tomu, aby sme si mohli vytvoriť čo najreálnejšiu predstavu o morfológii skúmaného povrchu, jeho vlastnostiach či interakcii s okolím.

Systémy využívané v bežnej praxi a priemysle sú však vďaka svojim rozmerom a celkovej nedefinovanosti vo výskume reprezentované modelovými systémami. Modelové systémy sú pripravované za definovaných podmienok, čo sa týka štruktúry povrchu, jej chemického zloženia či množstva prítomného materiálu. Činnosť skúmaných modelových systémov je potrebné, na rozdiel od reálnych, skúmať kvôli použitým analytickým metódam v ultra-vysokom vákuu.

Pomocou mikroskopických metód (Scanning Tunneling Microscopy, Transmission Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy, atď.) sme schopní zobrazíť reálny povrch skúmaných systémov, ich morfológiu, zatiaľčo metódy spektroskopické (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Auger Electron Spectroscopy, atď.) nám poskytujú informácie napríklad o chemickom zložení, stave látky, jej elektrónovej štruktúre či zmenách pod vplyvom rôznych dejov. Štruktúru, geometrické usporiadanie povrchov sledujeme pomocou difrakčných metód (Low Energy Electron Diffraction, Reflection High Electron Energy Diffraction).

Problematika, ktorej sa v diplomovej práci bližšie venujeme sa týka heterogénnych katalytických systémov. Ide o systémy, kde sa reaktanty a katalyzátor nachádzajú v rôznych fázach. Reakcie, ako napríklad oxidácia CO na CO_2 , redukcia NO_x na N_2 , prebiehajúce v automobilových katalyzátoroch sú skúmané pomocou modelových systémov. Modelové systémy sa v tomto prípade skladajú z podložky z oxidu kovu (Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_x atď.), na ktorej sú nanosené čiastočky kovu (prechodné kovy, kovy z platinovej skupiny) predstavujúce katalyzátor.

Výsledky prác zaoberajúcich sa systémami oxidov céru ukazujú, že na rozdiel od bežných podložiek ako Al_2O_3 , ktoré sú inertné, podložky z oxidov céru sú schopné sa zúčastňovať na katalytických reakciách a dokonca zvyšovať aktivitu prítomných kovov. Bližšie sa špecifickým vlastnostiam oxidov céru budeme venovať v príslušnej kapitole 2.2.

Reaktivita skúmaného systému je daná nielen použitými kovmi a podložkou, ale dô-

ležitú úlohu zohráva aj morfológia povrchu či veľkosť kovových častíc. Odlišné vlastnosti vykazujú orientované povrchy, práškové systémy či vzorky pripravené naprašovaním. Diplomová práca je venovaná systému CeO_x a systému s prítomnosťou zlata $AuCeO_x$.

Ďalej v krátkosti zhrnieme obsah nasledujúcich kapitol. V teoretickej časti sa budeme venovať problematike katalytických systémov všeobecne, ako aj konkrétne systémom CeO_x a $AuCeO_x$. Podkapitola 2.4 teoretickej časti bude patriť analytickým metódam, ktoré boli použité pri experimentoch v rámci tejto práce. V kapitole 3 zdôrazníme ciele predkladanej diplomovej práce. Následne v experimentálnej časti priblížime aparatóru, na ktorej boli experimenty vykonávané, prípravu skúmaných vzoriek a objasníme priebeh experimentov. Kapitola 5 patrí výsledkom práce a súčasne diskusii. Je rozdelená do dvoch podkapitol. V prvej sa venujeme základnej charakteristike oboch skúmaných systémoch (CeO_x a $AuCeO_x$), druhá pojednáva o reaktivite skúmaných systémov z hľadiska interakcie s plynmi ako H_2O , CO . V poslednej kapitole 6 sú v krátkosti zhrnuté najdôležitejšie výsledky dosiahnuté v diplomovej práci.

Kapitola 2

Teoretická časť

2.1 Katalytické systémy

Katalyzátor je chemická látka, ktorá je dodaná do systému za účelom zvýšenia rýchlosti chemickej reakcie. Poskytuje totiž náhradnú katalytickú cestu s nižšou aktivačnou energiou. Samotná katalytická látka sa počas reakcie nespotrebováva.

Produkcia mnohých priemyselne dôležitých chemikálií a väčšina biochemicky významných procesov prebieha za prítomnosti katalyzátora. Výskum týkajúci sa katalýzy je podstatným odborom v aplikovanom výskume a zahŕňa veľa oblastí chémie ako aj štúdia materiálov. Katalytické procesy sú dôležité v mnohých aspektoch ekológie (katalyzátory výfukových plynov v automobilovom priemysle, senzory plynov, dynamika ozónovej diery, atď.). Ďalej sú katalytické reakcie preferované v „zelenej chémii“ vďaka zníženému množstvu odpadu.

Vo všeobecnosti, najčastejšími katalyzátormi sú prechodové kovy, ich komplexné zlúčeniny, zeolity, kovy platinovej skupiny, protóny (H^+). Katalyzátory nazývané enzýmy sú využívané v biológii.

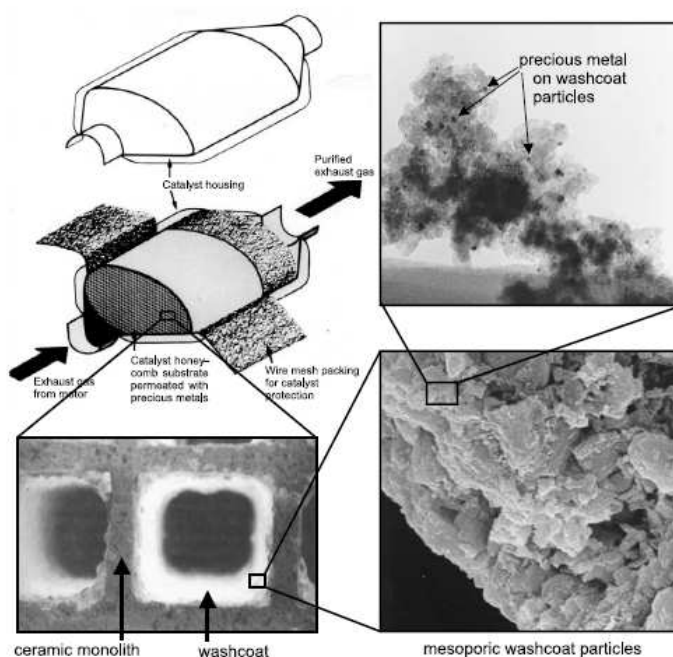
Problematikou katalýzy sa zaoberajú mnohé prehľadné publikácie a články (napríklad [1, 2, 3]).

Typy katalýzy

- **Homogénna katalýza** - reaktanty a katalyzátor sa v systéme vyskytujú v rovnakej fáze.
- **Heterogénna katalýza** - typ katalytickej reakcie, pri ktorej je katalyzátor v inej fáze (pevná látka, kvapalina, plyn) ako reaktanty.

Problematike heterogénnej katalýzy je venovaná aj táto diplomová práca. Vo väčšine prípadov prebieha katalytická reakcia na povrchu katalyzátora, ktorý je vo forme pevnej látky. Reaktanty difundujú na povrch, kde dôjde k ich adsorpcii. Po prebehnutí reakcie produkty z povrchu desorbujú. Rýchlosť reakcie je vo veľkej miere limitovaná transportom reaktantov na povrch a produktov z povrchu. Dôležitú úlohu v tomto prípade hrá štruktúra povrchu a veľkosť jeho plochy. S väčším povrchom rastie aj pravdepodobnosť interakcie reaktantu s katalyzátorom. Ďalším faktorom ovplyvňujúcim priebeh a rýchlosť reakcie je koncentrácia reaktantov. Štúdiom procesov adsorpcie a desorpcie plynov, difúzie a javov ovplyvňujúcich priebeh reakcií sa zaoberajú mnohé oblasti chémie ako aj fyziky povrchov.

Neustále narastajúci automobilový priemysel a súčasne sa zvyšujúce nároky na čistotu životného prostredia kladú stále náročnejšie požiadavky na vývoj nových materiálov a technológií v oblasti katalýzy. Úlohou katalytických systémov, ktorými sa zaoberáme v našej diplomovej práci, je upraviť zloženie výfukových plynov tak, aby obsahovali čo najmenší (najlepšie nulový) podiel škodlivých zložiek - exhalátov. V praxi využívané katalyzátory sú väčšinou tvorené valcovitým telesom s pórovitou štruktúrou vyrobené z oxidov kovov (obrázok 2.1). Na jeho povrchu sú nanosené čiastočky vzácneho kovu (Pt, Rh, Pd). Ku katalytickým reakciám dochádza práve na malých časticiach kovu. Zatiaľčo platina a ródium sa využívajú pri redukčných reakciách, platina, ródium a paládium sú súčasťou oxidačných procesov.



Obrázok 2.1: Schéma výfukového katalyzátora vo valcovitom obale. Obrázky TEM so zvyšujúcim sa rozlíšením ukazujúce morfológiu keramického nosiča s kovovými časticami (prevzaté z [4]).

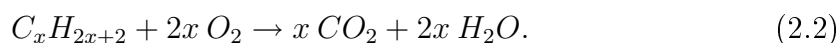
Mechanizmy katalýzy

- **Dvojcestný katalyzátor** - prebiehajú súčasne reakcie:

1. oxidácia oxidu uhoľnatého na oxid uhličitý:



2. oxidácia nezhorených uhľovodíkov na oxid uhličitý a vodu:



Dvojcestný katalyzátor bol používaný väčšinou v dieslových motoroch na zníženie emisií uhľovodíka a oxidu uhoľnatého. Kvôli jeho neschopnosti regulovať oxidy dusíka, bol tento typ nahradený trojcestným katalyzátorom.

- **Trojcestný katalyzátor**

Na katalytickom povrchu pri dostatočnej teplote (400-800 °C) dochádza k vzájomnej reakcii oxidantov NO_x a redukčných činidiel CH_x a CO . Tieto musia byť vo vhodnom pomere, aby vznikali látky N_2 , H_2O a CO_2 :

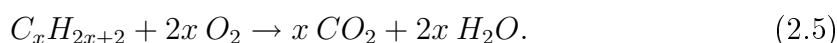
1. Redukcia oxidov dusíka na dusík a kyslík:



2. Oxidácia oxidu uhoľnatého na oxid uhličitý:



3. Oxidácia nezhorených uhľovodíkov na oxid uhličitý a vodu:



Trojcestné katalyzátory boli donedávna využívané iba v zážihových motoroch, avšak vďaka sprísneniu emisných noriem sa stávajú aj súčasťou vznetrových motorov.

Reakcia „Water Gas Shift“ (WGS)

Ďalšou dôležitou katalytickou reakciou, ktorou sa v tejto práci zaoberáme je „Water Gas Shift“ reakcia, pri ktorej CO reaguje s vodnou parou za vzniku CO_2 a H_2 (viď napr. [2]):



Táto reakcia je mierne exotermická ($\Delta H = -41,1 \text{ kJ/mol}$). Primárne využitie nachádza v dnešnej dobe WGS reakcia v priemysle k produkcii vodíka a syntézneho plynu, ktoré sú ďalej využité pri výrobe amoniaku a metanolu.

2.2 Systém CeO_x

Oxid céričitý (CeO_2) vďaka vynikajúcim vlastnostiam (vysoký index lomu, dobrá adhézia a stabilita voči mechanickému opotrebovaniu či pôsobeniu vysokej teploty) nachádza už niekoľko rokov dôležité uplatnenie v elektronických či optických aplikáciách [5]. Veľmi dobrá zhoda mriežkových parametrov CeO_2 a silikónu predurčuje tento materiál ako vhodnú súčasť tzv. „silicon-on-insulator“ (SOI) štruktúr. Oxid céričitý sa ďalej využíva v kondenzátoroch miniatúrnych rozmerov nachádzajúcich sa napríklad v počítačových pamätiach RAM (Random Access Memory). Tvorí tlmiacu vrstvu pre vysokoteplotné supravodivé (HTSC) tenké vrstvy a vynikajúce uplatnenie našiel taktiež v kyslíkových senzoch.

Nezanedbateľnú úlohu hrá CeO_2 aj v automobilovom priemysle pri katalýze výfukových plynov. Práve tomuto využitiu oxidu céru CeO_2 sa venuje predkladaná diplomová práca. Oxid céru CeO_2 sa stal súčasťou trojcestných katalyzátorov vďaka schopnosti meniť svoju stechiometriu pri redukujúcich podmienkach. Tieto zmeny sú ľahko obnoviteľné v prítomnosti kyslíka. V oxidovanej forme CeO_2 sa nachádza cér v oxidačnom stave Ce^{4+} , zatiaľčo v redukovanej forme Ce_2O_3 pribúda zložka Ce^{3+} . Súčasný výskum ukazuje, že

reaktívne správanie vzácnych kovov na podložke z CeO_2 je spojené s oxidačným stavom céru [6]. Oxid céricitý sa zúčastňuje pri oxidácii CO na CO_2 . Jeho oxidačný stav sa pritom mení z Ce^{4+} (CeO_2) na Ce^{3+} (Ce_2O_3). Naopak, pri redukcii NO_x na N_2 dochádza k oxidácii oxidu céru zo stavu Ce^{3+} na Ce^{4+} . Bolo pozorované, že prítomnosť oxidu céru ako podložky stabilizuje disperziu aktívnych kovov lepšie ako napríklad v prípade podložky z Al_2O_3 . Oxid céru je totiž schopný zvýšenia chemickej aktivity reaktantu a neseného kovu buď podporou určitej morfológie kovu, ktorá odhalí aktívne miesta alebo zmenou elektrickej interakcie medzi reaktantmi a kovovými časticami.

Reaktivita systémov oxidov céru bola skúmaná v rôznych modifikáciách s odlišným spôsobom prípravy. Príkladom sú orientované systémy (monokryštály - CeO_2), práškové vrstvy a taktiež systémy pripravené reaktívnym naparovaním céru v kyslíkovej atmosfére [7]. Posledným popísaným spôsobom vznikajú ultratenké epitaxné vrstvy, ktoré je ohrevom možné redukovať tak, že na povrchu vzniknú dobre definované hexagonálne ostrovčekové štruktúry. Tvorba týchto štruktúr je spojená s redukciou povrchu (Ce^{3+} oxidačné stavy) a vznikom kyslíkových vakancií.

Na rozlíšenie oxidačného stavu céru v CeO_x bolo používaných mnoho spektroskopických metód. Jednou z najbežnejších je röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). Na rozdiel od iných reducibilných oxidov pri ktorých metóda XPS podáva priame informácie o redoxných procesoch, v prípade oxidov céru nie je interpretácia $Ce\ 3d$ fotoelektrónových spektier priamočiara. Prítomnosť oxidačných stavov Ce^{3+} alebo Ce^{4+} sa vo fotoelektrónovom spektre vnútornej hladiny céru $Ce\ 3d$ prejaví zložitými ale zato charakteristickými črtami, ktoré súvisia s finálnym stavom obsadenia $Ce\ 4f$ hladiny. XPS spektrum čistého CeO_2 pozostáva z troch dubletov, vznikajúcich spin-orbitálnym rozštiepením [8]. V systémoch, kde sa oxidačné stavy miešajú, sa spektrum $Ce\ 3d$ skladá z viac ako desiatich prekrývajúcich sa pík. Avšak práve vďaka spomínaným špecifickým spektrám jednotlivých oxidačných stavov sme schopní tieto stavy pomerne ľahko odlíšiť [5, 6].

2.3 Systém Au/CeO_x

Objemové kovové zlato vo všeobecnosti vykazuje veľmi malú chemickú a katalytickú aktivitu. Z prechodových kovov je najmenej reaktívne. Zlato však svoje uplatnenie v katalýze našlo. V posledných rokoch neustále pribúda vedeckých prác, ktoré sa venujú reaktivite systémov zlatých nanočastíc dispergovaných na povrchoch oxidov. Bolo pozorované, že práve prítomnosť nanočastíc zohráva kľúčovú úlohu. Tieto systémy vykazujú pozoruhodnú chemickú aktivitu pri viacerých katalytických reakciách. Ako príklad uvedieme nízkoteplotnú CO oxidáciu [9, 10, 11], „Water Gas Shift“ (WGS) reakciu [12, 13] alebo 2-propanol oxidáciu [14]. Boli sledované systémy zlatých nanočastíc na podložkách CeO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 a iných. Spomedzi ostatných sú vrstvy oxidu céru považované za jedny z najaktívnejších [14, 15]. Ich vlastnosť ľahko prijímať a odovzdávať kyslík (tzv. Oxygen Storage Capacity) počas redukčných procesov má význam pri mnohých katalytických reakciách. Bolo pozorované, že práve prítomnosť zlatých nanočastíc zodpovedá za zvýšenie redukovateľnosti oxidov céru CeO_x a tým za zvýšenie katalytickej aktivity celého systému [10, 11, 12, 15, 16]. Toto výnimočné katalytické správanie bolo motiváciou aj pre túto diplomovú prácu, v ktorej sa venujeme systému Au/CeO_x , pripravenému metódou magnetronového naprašovania.

Z výsledkov predchádzajúcich výskumov je jasné, že existuje viac faktorov ovplyv-

ňujúcich reaktivitu a správanie systémov s prítomnosťou zlatých nanočastíc. Najpodstatnejšími z nich sú veľkosť častíc [17], interakcia medzi zlatom a podložkou [10, 16], stav a štruktúra podložky [10, 15] a podmienky prípravy vzoriek (teplota, tlak kyslíka pri tvorbe vrstiev, atď.). Ďalším faktorom, ktorým sa mnohé vedecké práce zaoberali, bol oxidačný stav zlata. Zlato sa na povrchu môže vyskytovať vo viacerých oxidačných stavoch - kovové (Au^0) a oxidované (Au^+ a Au^{3+}). V práci [18] bolo sledované zastúpenie jednotlivých oxidačných stavov zlata na systéme Au/CeO_x pripraveného magnetronovým naprašovaním. Boli použité metódy fotoelektrónovej spektroskopie (XPS, nízkoenergetická SX-PES a vysoko energetická HX-PES). Autori navrhli model rozloženia stavov zlata na povrchu. Podľa neho je oxidačný stav Au^{3+} dispergovaný v objeme oxidu céru, Au^0 tvorí častice nachádzajúce sa na povrchu a stav Au^+ je prítomný na rozhraní medzi kovovým zlatom Au^0 a povrchom oxidu céru. Formácia Au^+ a Au^{3+} iónov je silne závislá na stochiometrii CeO_x . Ďalej bolo zistené, že množstvo ionizovaného zlata je možné vratne zvyšovať a znižovať povrchovou oxidáciou (ohrev na $300\text{ }^\circ\text{C}$) a redukciou (bombardovaním iónmi argónu).

Problematika, ktorou sa mnohé vedecké práce zaoberajú, sa týka reaktivity oxidačných stavov zlata. Názory autorov sa v mnohých článkoch rozchádzajú. Podľa [10], nanokryštalické podložky CeO_2 a Y_2O_3 sú schopné stabilizovať druhy Au^{3+} na povrchu. Katalytická aktivita systému Au/CeO_2 pri CO oxidácii je podľa uvedeného článku úmerná koncentrácii týchto stavov. V článku [11] sa autori venujú aktivite nanokryštalického systému Au/CeO_2 tiež pri nízkotepotnej CO oxidácii. Podobne ako v predchádzajúcom príklade, aktivita rastie s rastúcim pomerom oxidačných stavov $(Au^+ + Au^{3+})/Au^0$. Autori článku [16] sa venujú nanokryštalickému systému $\{Au + Au/O_x\}-CeO_2$ pri WGS reakcii. Vysoká katalytická aktivita systému sa prejaví nad $250\text{ }^\circ\text{C}$ súčasne s redukciou $Au/O_x \rightarrow Au$. V tomto prípade však oxidované stavy $Au^{+,3+}$ údajne nezodpovedajú za zvýšenú reaktivitu systému. Naopak, preferované sú kovové Au^0 nanočastice v kontakte s kyslíkovými vakanciami.

Avšak nielen prítomnosti určitého oxidačného stavu zlata sú pripisované výnimočné katalytické vlastnosti. Na systémoch Au/CeO_2 boli vykonané mnohé teoretické výpočty. Autori v [15] sa zaoberali zlatými časticami na orientovaných podložkách (111) a (110) oxidu céru CeO_2 . Pomocou Density Functional Theory (DFT) bolo vypočítané, že zlato adsorbuje najlepšie na cérových vakanciách (maximálna energia adsorpcie). Kyslík v blízkosti Au sa stáva reaktívnym miestom.

V článku [17] boli pripravené orientované vrstvy CeO_2 (111) na Ru (0001), na ktoré bolo ďalej naparené zlato Au . Veľkosť častíc tvorených na povrchu závisí na množstve deponovaného zlata. Pri $-190\text{ }^\circ\text{C}$ bola sledovaná adsorpcia CO. Hodnoty posuvov XPS spektier zlata $Au\ 4f$ po adsorpcii prezrádzali prítomnosť väzby $Au-CO$. S rastúcou veľkosťou zlatých častíc klesá aj relatívny počet miest na povrchu častice, ktoré sú vhodné na vytvorenie väzby s CO. Taktiež s narastajúcou veľkosťou týchto častíc klesá teplota desorpcie CO. Pri menších časticách sa CO viaže na rohoch, zatiaľčo na väčších sú to hrany (väzba s menšou energiou - desorpcia pri nižšej teplote).

2.4 Použité analytické metódy

2.4.1 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Úvod

Metóda XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) patrí k najrozšírenejším metódam analýzy povrchov. Jej podstatou je fotoelektrický jav, ktorý bol pozorovaný už v roku 1887 H. R. Hertzom. Tento jav spočíva v emisii elektrónov z kovu v dôsledku absorpcie elektromagnetického žiarenia (napr. rentgenové žiarenie, viditeľné svetlo). Uvoľňované elektróny nazývame fotoelektróny a ich vyžarovanie sa označuje ako fotoelektrónová emisia.

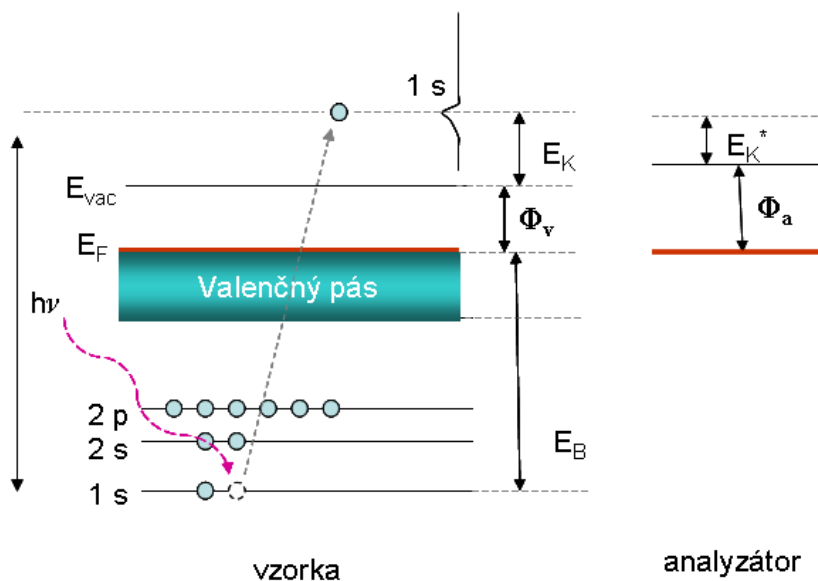
Teoretické základy metódy položil v roku 1905 A. Einstein, ktorý vysvetlil fotoelektrický jav kvantovou teóriou žiarenia, navrhnutou Planckom. Podľa nej dopadajúce elektromagnetické žiarenie odovzdáva pri interakcii s inými časticami svoju energiu nespojite, po tzv. kvantách. Veľkosť kvanta energie závisí na frekvencii tohoto žiarenia:

$$E = h \nu, \quad (2.7)$$

kde h je Planckova konštanta a ν frekvencia žiarenia. Ak je energia dopadajúceho žiarenia dostatočná na uvoľnenie elektrónu z väzby v obale atómu, môže elektrón látku opustiť. Minimálna veľkosť tejto energie, ktorú elektróny potrebujú na opustenie látky sa nazýva fotoelektrická výstupná práca. Pri odovzdaní energie väčšej ako hodnota výstupnej práce látky, táto sa uvoľní vo forme kinetickej energie elektrónu. Na základe predchádzajúcich úvah získal Einstein rovnicu:

$$h \nu = \phi + E_{max}. \quad (2.8)$$

$h \nu$ je energia dopadajúceho fotónu, ϕ predstavuje výstupnú prácu a E_{max} je maximál-



Obrázok 2.2: Energetický diagram

na možná kinetická energia uvoľneného elektrónu. Z vyššie uvedeného vzťahu vyplýva, že energia emitovaného elektrónu závisí iba na frekvencii dopadajúceho žiarenia, nie na jeho intenzite. Avšak s rastúcou intenzitou žiarenia rastie aj počet uvoľnených elektrónov.

XPS experiment

Na obrázku 2.2 vidíme energetickú schému fotoelektrického javu. Dopadajúci fotón odovzdáva energiu $h\nu$ elektrónom vnútri látky. Ak je dostatočná na to, aby sa elektrón dostal do vákua, opustí látku s energiou E_K . Zo zákona zachovania energie vyplýva pre E_K :

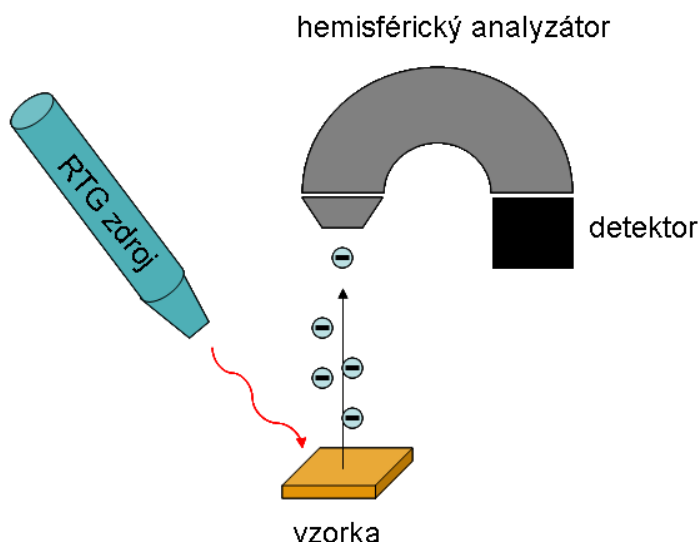
$$E_K = h\nu - E_B - \phi_v, \quad (2.9)$$

kde E_B je väzbová energia elektrónu v atóme, ktorú počítame ako rozdiel energií hladiny v ktorej sa elektrón nachádza a Fermiho medze. ϕ_v predstavuje výstupnú prácu vzorky.

Vzorka je vodivo spojená s analyzátorom, ich Fermiho hladiny sú navzájom vyrovnané. Analyzátorom nameraná kinetická energia má hodnotu:

$$E_K^* = h\nu - E_B - \phi_a, \quad (2.10)$$

kde ϕ_a je výstupná práca analyzátoru, ktorá je známa. V predchádzajúcich rovniciach sa



Obrázok 2.3: Schéma princípu XPS merania

predpokladá, že proces fotoemisie je elastický. V skutočnosti však nie sú vylúčené isté energetické straty. Fotoelektrón totiž medzi emisiou z atómu pevnej látky a detekciou v spektrometri môže stratiť časť svojej energie. Dôsledky môžeme sledovať v XPS spektre (schody v pozadí pri maximách pík, pozadie pri nižších kinetických energiách, kde vzrastajúco dominujú sekundárne elektróny z neelastickej fotoemisie).

Analýzou väzbovej energie (zo vzťahu 2.10) vyletujúcich elektrónov získame informácie o ich pôvode a tým o skúmanom systéme. Na obrázku 2.3 môžeme vidieť schému princípu merania metódou XPS. Ako ionizujúce RTG žiarenie sa v metóde XPS využíva najmä charakteristické žiarenie vznikajúce pri bombardovaní anódy zhotovenej z horčíka alebo

hliníka elektrónmi urýchlenými na energiu približne 15 keV. Energia emitovaných fotónov po monochromatizácii žiarenia je 1253,6 eV ($MgK\alpha$ čiara) a 1486,6 eV ($AlK\alpha$ čiara). Výhodou uvedených anódových kovov je, že sú dobrými vodičmi tepla a žiarenie je takmer monochromatické. Pološírka charakteristickej čiary $AlK\alpha$ je 0,85 eV.

Vyletujúce elektróny sú zachytené analyzátorom. Väčšinou sa používa analyzátor hemisférický. Pomocou elektrónovej optiky je na jeho vstupnú štrbinu sfokusovaný zväzok skúmaných elektrónov, ktoré sú spomalené na energiu nastavenú analyzátorom, tzv. prietovú energiu E_{pas} . Elektróny následne prebiehajú dráhu medzi dvoma polguľovými plochami. Výstupná štrbina sa nachádza v tej istej rovine ako vstupná. Po výlete z výstupnej štrbiny sú elektróny zachytené detektorom. Napätie na pologuliach môžeme nastaviť a tým zabezpečiť, že do detektoru dopadnú len elektróny s danou energiou. Postupne prechádzame spektrum energií a pomocou digitálnej techniky zaznamenávame počet dopadnutých elektrónov. Na výstupe počítača dostávame výsledné fotoelektrónové spektrum.

Pravdepodobnosť absorpcie kvanta žiarenia elektrónom na istej hladine sa zvyšuje s počtom elektrónov na tejto hladine, teda s hustotou obsadených stavov. Fotoelektrónové spektrum takýmto spôsobom odráža koncentrácie atómov v látke. Intenzita určitej fotoelektrónovej čiary závisí na množstve príslušného materiálu. Ďalej je tiež závislá na parametroch ako účinný prierez interakcie fotónu s elektrónom v pevnej látke, efektívnosť absorpcie röntgenových lúčov v danom materiále a stredná voľná dráha elektrónov. Citlivosť metódy XPS dosahuje hodnoty 0,1 % monovrstvy (ML).

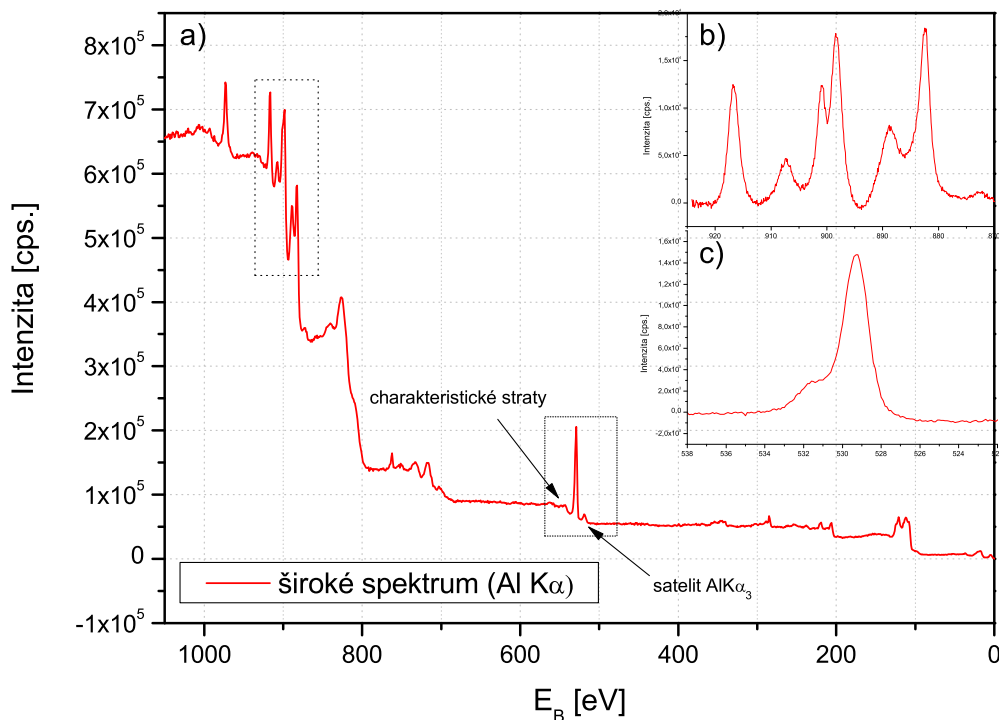
Na obrázku 2.4, a) môžeme vidieť ukážku širokého XPS spektra vzorky oxidu céru CeO_x . Na pozadí, ktoré vo všeobecnosti rastie smerom k vyšším väzbovým energiám, sa nachádzajú ostré maximá. Tieto zodpovedajú vybudeniu elektrónov z vnútorných atómových hladín. Ich väzbové energie sú charakteristické pre jednotlivé prvky, maximám môžeme jednoznačne priradiť prvok, z ktorého dané elektróny pochádzajú. Spektrum teda odráža vnútornú elektrónovú štruktúru látky. Na obrázku 2.4, b), c) vidíme detailné spektrá vybraných prvkov - céru ($Ce\ 3d$) a kyslíka ($O\ 1s$) s odčítaním Shirleyho pozadia. Metóda XPS slúži ako kvalitatívna, tak aj kvantitatívna metóda skúmania povrchov. Okrem hlavných píkov vznikajúcich fotoemisou z vnútorných hladín, sa tu nachádzajú píky elektrónov z valenčných hladín a píky po excitácii elektrónov Augerovým procesom.

Bolo pozorované, že neekvivalentné atómy rovnakých prvkov vykazujú línie vnútorných hladín s rôznymi väzbovými energiami. Neekvivalentnosť týchto atómov spočíva v rôznom oxidačnom stave, chemickom okolí alebo mriežkovej pozícii [8]. Z posuvu väzbových energií, tzv. chemického posuvu sme schopní určiť typ chemickej väzby, ktorou sú prvky na povrchu viazané. Najväčšie chemické posuvy spôsobujú najelektronegatívnejšie prvky (fluór). Zo zloženého tvaru píku v spektre daného prvku môžeme zistiť, v akých väzbách sa na povrchu nachádza. Výška pík určuje, v akom pomere sú jednotlivé väzby zastúpené.

Okrem vyššie spomínaných základných štruktúr prítomných v spektre, objavujú sa ďalšie, tzv. vedľajšie (sekundárne) prvky, majúce rozličný pôvod. Pri zdrojoch s dvojitoú anódou (Mg, Al) sa často objaví popri hlavnom spektre slabé vedľajšie spektrum od druhej anódy. Parazitný signál od $AlK\alpha$ je napríklad v spektre $MgK\alpha$ posunutý o 233 eV k vyšším kinetickým energiám. Tento jav je spôsobený elektrónmi, ktoré dopadnú na druhú anódu po odraze od vnútorných stien röntgenovej lampy.

Nemonochromatickosť zdroja röntgenového žiarenia spôsobuje, že okrem hlavných fotoelektrónových línií od základných čiar $K\alpha_{1,2}$, pozorujeme aj satelitné píky od vedľajších čiar $K\alpha_{3,4}$... Tieto sa nachádzajú väčšinou pri nižších väzbových energiách od hlavného fotoelektrónového píku (môžeme pozorovať na obrázku 2.4). Ich zoznam je možné nájsť

v [8].



Obrázok 2.4: XPS spektrum oxidovanej vzorky CeO_x : a) široké spektrum, b) detail $Ce\ 3d$, c) detail $O\ 1s$ (spektrá b) a c) po odčítaní Shirleyho pozadia)

Pevná látka ako systém mnohých elektrónov interagujúcich navzájom pomocou Coulombickej interakcie reaguje na emisiu elektrónu pri fotoexcitačnom procese. S určitou pravdepodobnosťou môže dochádzať k viacerým dejom zahŕňajúcim odovzdávanie energie fotoelektrónu valenčným elektrónom. Pri týchto sekundárnych efektoch strácajú fotoelektróny časť svojej kinetickej energie, v spektre vznikajú vedľajšie signály, tzv. satelity. V prípade, že fotoelektrón spôsobí ionizáciu valenčných stavov, jedná sa o tzv. shake-off satelity. Tieto píky sú posunuté od hlavných o približne 18-20 eV a ich intenzita je značne nižšia. Ďalším prípadom sú tzv. shake-up satelity. Fotoelektrón excituje elektróny z najvyššie obsadených valenčných hladín na najnižšie neobsadené. Tieto satelity sú posunuté väčšinou o 6-7 eV.

Kvantitatívna analýza

Pre intenzitu fotoemisnej línie i prvku A platí [8]:

$$I_A \approx QPc_A\sigma_A^i\lambda^iT^iL_A^if(\varphi, \theta), \quad (2.11)$$

kde Q je tok fotónov, P efektívna plocha vzorky, c_A koncentrácia prvku A , σ_A^i parciálny fotoionizačný prierez pre emisiu fotoelektrónov z hladiny i atómu A , λ^i predstavuje strednú voľnú dráhu elektrónov, T^i transmisiu analyzátoru, L_A^i koeficient uhlovej asymetrie a

$f(\varphi, \theta)$ je funkcia, ktorá závisí na geometrii experimentu. Koncentráciu istého prvku A na povrchu môžeme v prvom priblížení určiť zo vzťahu [8]:

$$X_A = \frac{I_A}{I_A^\infty}. \quad (2.12)$$

Tento platí pre homogénne zmesi. I_A^∞ predstavuje intenzitu od čistého prvku A , ktorý je zmeraný za rovnakých podmienok (aparátúra, usporiadanie experimentu). Vo všeobecnosti, hodnoty I_X^∞ nie sú známe. Poznáme však pomery intenzít k ostatným prvkom I_A^∞/I_B^∞ . Hodnoty týchto pomerov boli tabelované. Koncentráciu prvku A vo viaczložkovom systéme môžeme teda zistiť zo vzťahu:

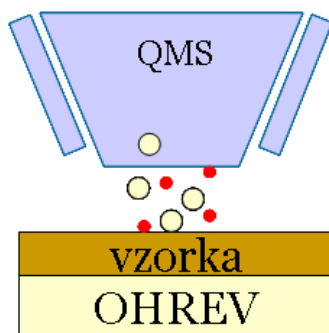
$$X_A = \frac{I_A/I_A^\infty}{\sum_{j=A,B} I_j/I_j^\infty}, \quad (2.13)$$

V sume sú zahrnuté intenzity všetkých prvkov nachádzajúcich sa na vzorke.

2.4.2 Termodesorpčná spektroskopia (TDS)

Metóda termodesorpčnej spektroskopie nám poskytuje informácie o kinetike povrchových procesov akými sú adsorpcia, desorpcia, prípadne reakcie prebiehajúce na povrchu. Môžeme zistiť stav adsorbovaných častíc, ich adsorpčné pozície či väzbové energie, rád desorpcie alebo množstvo adsorbovaných molekúl [19].

Čistý skúmaný povrch exponujeme plynom. Pri kontakte molekúl plynu s povrchom dochádza k adsorpcii, vytvorením chemickej či fyzikálnej väzby minimalizuje častica svoju energiu. Následne prebehne definovaný ohrev vzorky, väčšinou lineárny s časom, za súčasného snímania teploty a parciálneho tlaku. K tomu je najčastejšie používaný hmotnostný spektrometer. Schéma experimentu sa nachádza na obrázku 2.5. Energiu dodanú molekule

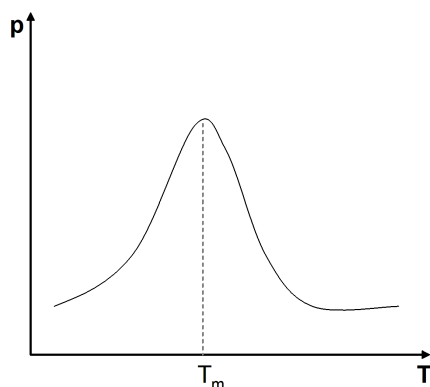


Obrázok 2.5: Schéma TDS

le ohrevom, spôsobujúcu desorpciu adsorbovaných častíc, nazývame energiou desorpcie. Termodesorpčné spektrum dostaneme ako závislosť tlaku p jednotlivých zložiek na čase t , resp. teplote T (náčrt na obrázku 2.6). Jednotlivé molekuly rozlišujeme v spektre podľa ich relatívnej molekulovej hmotnosti M_r , ktorá sa rovná súčtu relatívnych atómových hmotností jednotlivých atómov v molekule. Z tvaru spektra sme schopní získať informácie o dôležitých parametroch adsorpcie a desorpcie. Pozorujeme adsorpčné stavy s rôznou

energiou, ktoré závisia ako od druhu povrchu, tak aj od jednotlivých adsorpčných pozícií. Ďalej sme schopní rozlíšiť adsorpciu vo viacerých vrstvách či laterálne interakcie medzi časticami adsorbátu.

Ďalšie informácie získame napríklad z plochy desorpčného píku, ktorá udáva množstvo adsorbátu na povrchu alebo polohy píku (teploty maxima). Táto závisí na aktivačnej energii desorpcie.



Obrázok 2.6: Závislosť tlaku na teplote pri experimente TDS

Pre desorbčnú rýchlosť $N(t)$ platí všeobecný vzťah([19]):

$$N(t) = -\frac{dn}{dt} = n^h \nu_h \exp(-E_{des}/kT), \quad (2.14)$$

nazývaný Polanyho-Wignerova rovnica. V tejto rovnici n predstavuje povrchovú koncentráciu častíc, h rád kinetiky desorpcie, ν predexponenciálny faktor, ktorý má význam frekvencie kmitov väzby medzi časticou a substrátom v smere kolmom k povrchu, E je energia desorpcie, k Boltzmanova konštanta a T teplota vzorky. Analýza termodesorpčných spektier vychádza práve z tejto rovnice. Parametre vyššie uvedenej rovnice sa stanovujú z experimentov. Z termodesorpčných spektier však získame jedine informácie o priebehu tlaku k závislosti na čase, resp. teplote. Našou úlohou zostáva z tohoto priebehu získať hodnotu energie desorpcie E_{des} .

Analýza termodesorpčných spektier

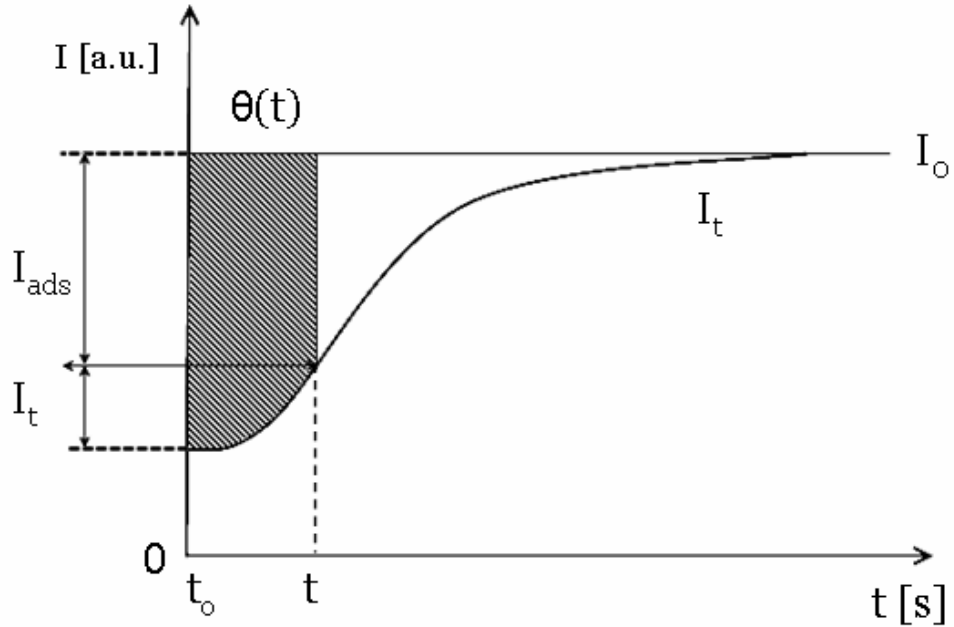
Parametre adsorpcie a desorpcie určíme z tvarov desorpčných spektier. V rovnici (2.14) sú E_{des} a ν všeobecne závislé na pokrytí. Readhead odvodil aproximatívny vzťah, za pomoci ktorého sme z polohy teplotných maxim T_m termodesorpčných píkov v hmotnostnom spektre schopní určiť energiu desorpcie [20]:

$$\frac{E_{des}}{RT_m} = \ln \left(\frac{\nu_1 T_m}{\beta} \right) - 3,64. \quad (2.15)$$

Predpoklady platnosti vzťahu sú nasledujúce: jedná sa o 1. rád desorpcie, homogénny povrch a nárast teploty s časom je lineárny ($T = T_0 + \beta t$), kde β označujeme rýchlosť teplotného nárastu. Pre konštantnú energiu desorpcie E_{des} a dané ν teplota maxima T_m nezávisí na pokrytí. Experimentálne zistená hodnota pomeru ν_1/β leží medzi 10^8 a 10^{13} K^{-1} .

2.4.3 Metóda molekulárných zväzkov (Molecular Beams)

Kinetiku adsorpcie, charakterizovanú koeficientom priľnavosti $s(\theta)$, môžeme sledovať pomocou metódy molekulárných zväzkov. θ predstavuje pokrytie povrchu atómami adsorbátu. Koeficient priľnavosti je definovaný ako podiel počtu častíc na povrch adsorbujúcich k celkovému počtu dopadajúcich častíc v tom istom okamžiku. Čistá vzorka je vystavená primárnemu prúdu molekúl s intenzitou I_0 , ktorý je s časom konštantný. Po dopade častice na povrch dochádza buď k jej adsorpcii alebo odrazu. Prúd odrazených molekúl $I(t)$ zaznamenávame pomocou hmotnostného spektrometra ako funkciu času (viď obr. 2.7). Po určitej dobe nastáva saturácia, čo znamená, že počet častíc na povrch dopadajúcich sa rovná počtu odrazených alebo desorbovaných ($I(t) = I_0$). Podľa zákona zachovania počtu



Obrázok 2.7: Schéma odrazovej krivky molekúl plynu dopadajúcich na povrch pri metóde molekulárných zväzkov. I_0 predstavuje primárny prúd molekúl, $I(t)$ prúd molekúl od povrchu odrazených, $\theta(t)$ je pokrytie molekulami v čase t a I_{ads} je prúd častíc na vzorke adsorbovaných

častíc platí:

$$I_0 = \frac{d\theta(t)}{dt} + I(t) = sI_0 + I(t), \quad (2.16)$$

kde člen $d\theta(t)/dt$ predstavuje rýchlosť adsorpcie. Z rovnice (2.16) vyplýva:

$$s(t) = \frac{I_{ads}}{I_0} = \frac{I_0 - I(t)}{I_0} \quad (2.17)$$

Časovú závislosť koeficientu priľnavosti môžeme vyjadriť pomocou relatívneho pokrytia θ_{rel} , čo je $\theta(t)/\theta_{\infty}$, pomer pokrytia v čase t k pokrytiu na vzorke saturovanej za daných podmienok (teplota, prúd molekúl I_0). Z rovnice 2.16 dostaneme pre spomínané pokrytia vzťahy:

$$\theta(t) = \int_0^t (I_0 - I(t)) dt \quad (2.18)$$

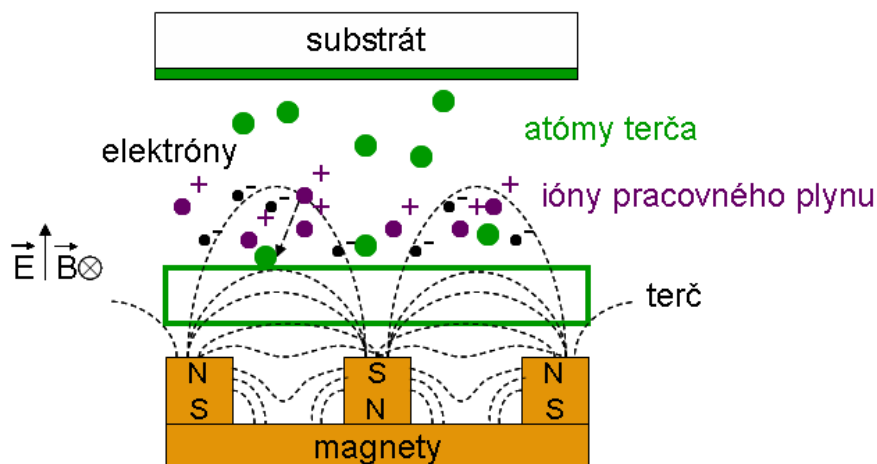
$$\theta_{\infty} = \int_0^{\infty} (I_0 - I(t)) dt \quad (2.19)$$

Vyšrafovaná oblasť na obrázku 2.7 teda predstavuje plochu s pokrytím molekulami plynu $\theta(t)$ v čase t . θ_{∞} je celkové pokrytie, teda plocha nad krivkou $I(t)$ ku krivke I_0 .

2.4.4 Metóda magnetrónového naprašovania

V diplomovej práci boli sledované systémy pripravené magnetrónovým naprašovaním. Schému tejto naprašovacej metódy vidíme na obrázku 2.8. Permanentnými magnetmi je tvorené magnetické pole. Kolmo naňho pôsobí pole elektrické. Výsledná Lorenzova sila spôsobí, že sa elektróny pohybujú po závitnici. To výrazne predĺži ich dráhu, počas ktorej ionizujú atómy pracovného plynu. Tieto sú schopné po dopade na terč vyraziť častice terča, ktoré sú následne naprášené na substrát. Vytvárajú tu homogénne rozložené polykryštalické vrstvy. Výhodou metódy magnetrónového naprašovania je jej veľká depozičná rýchlosť (až ≈ 1000 nm/min).

Zloženie pripravovanej vrstvy môžeme meniť zmenou zloženia pracovného plynu. Prídaním kyslíka získame napríklad oxid kovu, použitého ako terčik.



Obrázok 2.8: Schéma magnetrónového naprašovania

Kapitola 3

Cieľ práce

Už niekoľko rokov hrajú oxidy céru v rôznych modifikáciách (epitaxné vrstvy, prášky, atď..) dôležitú úlohu vo výskume katalytických systémov ako v zahraničí [21, 22, 23], tak aj na našej katedre [7, 24].

Diplomová práca je venovaná systémom oxidov céru pripravených metódou magnetrónového naprašovania. Prvou úlohou bolo vykonať experimenty, zamerané na výskum základných vlastností a charakteristiku vrstiev CeO_x . Tieto poznatky budú tvoriť základ pre ďalšie štúdium týkajúce sa tohto systému. Zaujímali nás vplyv RTG žiarenia, teda samotného merania. Taktiež bol sledovaný vplyv bežných procesov vykonávaných v aparátúre, akými sú ohrev, iónové bombardovanie, oxidácia atď.

Ďalšou úlohou, ktorú si táto práca kládla za cieľ bolo sledovanie vlastností dosiaľ málo známeho systému Au/CeO_x pripravovaného magnetrónovým naprašovaním. Bola preverená katalytická aktivita systému Au/CeO_x pod vplyvom WGS reakcie a adsorpcí plynov, ako napríklad CO , H_2O , O_2 ..., podieľajúcich sa na katalytických reakciách.

Výsledky práce boli získané metódami röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS), termodesorbčnej spektroskopie (TDS) a metódou molekulárnych zväzkov (MB).

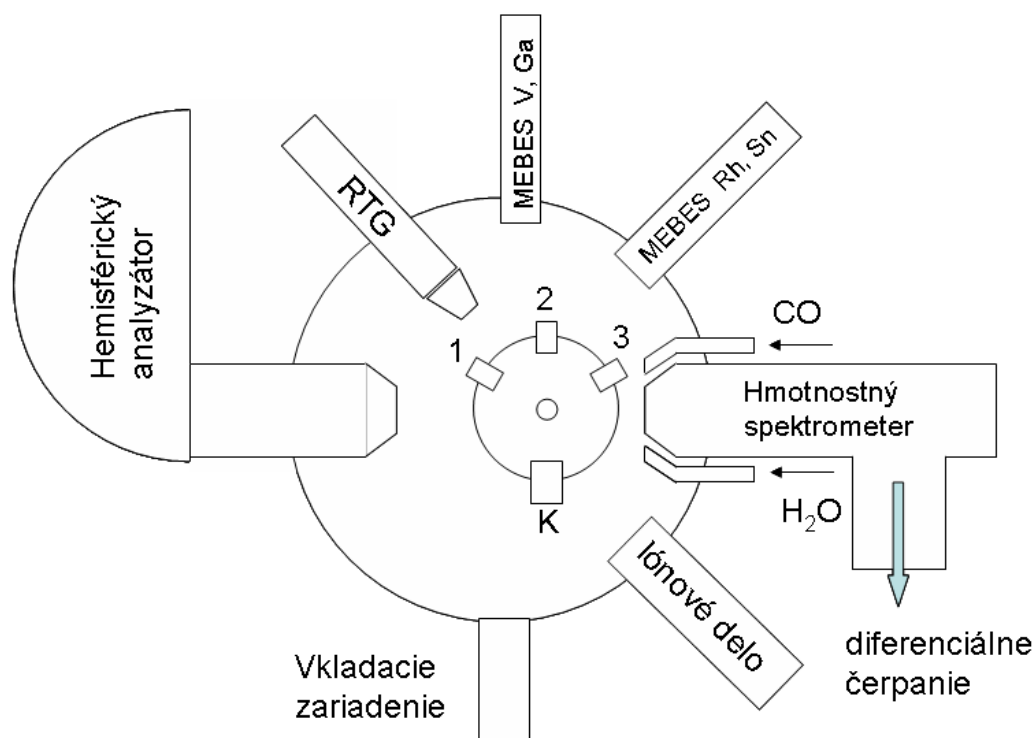
Kapitola 4

Experimentálna časť

V prvej časti nasledujúcej kapitoly bude predstavená experimentálna aparátúra, v krátkosti budú popísané jej hlavné časti. Ďalej je zhrnutá príprava meraných vzoriek a konkrétny priebeh experimentu.

4.1 Experimentálna aparátúra

Na obrázku 4.1 vidíme schému aparátúry, na ktorej bola vykonaná väčšina našich meraní. Jednotlivým komponentom sa budeme bližšie venovať:



Obrázok 4.1: Schéma aparátúry

1. Vákuový systém

Kvôli požiadavkám experimentu na čistotu systému sú v aparátúre nevyhnutné podmienky ultravysokého vákua ($\approx 10^{-8}$ Pa). Tieto sú dosahované pomocou titánovej iónovej vývevy s podporou titánovej sublimačnej vývevy. Tlak je meraný ionizačným vákuometrom. Po každom otvorení aparátúry je nutné jej vypečenie na vysokej teplote.

2. Vkladacie zariadenie

Vkladacie zariadenie slúži na vloženie vzorky do vákuovej aparátúry tak, aby bolo v aparátúre zachované vysoké vákuum. Vkladacia komora je od hlavnej oddelená ventilom. Po jeho otvorení môžeme pomocou magnetického transferu umiestniť vzorku do viacerých polôh na pohyblivý karusel. Vkladacie zariadenie vzoriek je čerpané systémom rotačnej a turbomolekulárnej vývevy. Po otvorení ventilu pri vkladaní vzorky vzrastie tlak v hlavnej komore na $\approx 10^{-6}$ Pa.

3. Manipulátor vzorky a pohyblivý karusel

Prostredníctvom manipulátora vzorky, spojeného s pohyblivým karuselom, sme schopní pohybu vzorkou v smeroch ôs x, y, z a otáčaním okolo osy prechádzajúcej stredom karuselu o uhol φ . Jedna poloha na karuseli je prispôbená ohrevu a chladeniu vzorky. Meranie teploty zabezpečuje termočlánok pripojený k držiaku vzorky. Vzorku je možné ohrievať do teplôt asi 500°C . Chladenie je zabezpečené pomocou medeného lanka spájajúceho držiak vzorky so zásobníkom tekutého dusíka.

4. Iónové delo

Iónové delo slúži na čistenie povrchu vzorky, ako aj na profilovú analýzu. V našich experimentoch bolo využívané taktiež k redukcii povrchov skúmaných systémov. Ako pracovný plyn je používaný argón. Energia dopadajúcich iónov je nastaviteľná od 500 eV do 2 keV. Iónový prúd dosahuje hodnoty $\approx 1\ \mu\text{A}$ pri tlaku argónu $p_{\text{Ar}} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Pa.

5. RTG zdroj

Pri metóde XPS používame röntgenovú lampu s dvojitou anódou (Mg, Al). Po dopade elektrónov zo žeravenej katódy na anódu dochádza k vzniku charakteristického röntgenového žiarenia, ktoré je diskkrétne. V závislosti od materiálu anódy získame spektrum charakteristických čiar. Merania boli vykonané prostredníctvom spektrálnej čiary $AlK\alpha$ s energiou 1486,6 eV. $K\alpha$ zodpovedá prechodu z hladiny s hlavným kvantovým číslom $n = 2$ na hladinu $n = 1$.

6. Hemisférický analyzátor

Aparatúra je vybavená hemisférickým analyzátorom EA 125 od firmy *Omicron* s 5-kanálovým detektorom. Elektróny emitované zo vzorky sú zachytené vo vstupnej optike a fokusované na vstupnú štrbinu analyzátoru. Vstupné šošovky umožňujú zvolenie módu zväčšenia (high, medium, low), ktorým dokážeme ovplyvniť veľkosť analyzovanej plochy a taktiež uhol, z ktorého elektróny prichádzajú. Po prielete medzi dvoma koncentrickými pologulovými plochami a výstupnými štrbinami sú zachytené detektorom.

7. Vyparovadlá

V súčasnej dobe je možnosť na vzorky napařovať kovy ako je ródium, cín, vanád a gálium. V rámci experimentov týkajúcich sa tejto práce však neboli používané.

8. Hmotnostný spektrometer

K metóde termodesorbčnej spektroskopie a metóde molekulárnych zväzkov je používaný kvadrupólový hmotnostný spektrometer (QMS) Inficon od firmy *Leybold*. Je umiestnený v diferenciálne čerpanej komôrke oddelenej od hlavnej komory otvorom s priemerom 3 mm. Plyny použité pri reakciách (H_2O , O_2 , CO , H_2 - pri experimente je možné použiť dva z nich) sú trubičkami privádzané nad a pod hlavný otvor od hmotnostného spektrometra. Desorbované molekuly sú po vstupe do spektrometra ionizované elektrónami. Nastavením vhodného napätia na tyčiach kvadrupólu zabezpečíme, že sa do detektoru dostanú len molekuly s určitou hmotnosťou. V detektore je meraný prúd iónov danej hmotnosti. Spektrum TDS teda dostaneme ako závislosť práve tohto prúdu na čase.

4.2 Príprava vzoriek

Skúmané systémy CeO_x a $AuCeO_x$ boli pripravené metódou magnetronového naprašovania (kapitola 2.4.4). Na podložky z medi a kremíka s veľkosťou 10×10 mm boli naprašované vrstvy CeO_x o hrúbke niekoľkých desiatok nanometrov. Počas prvých meraní bol pozorovaný vplyv oboch substrátov. Metódou XPS neboli na spektrách oxidu céru $Ce\ 3d$ a $O\ 1s$ pozorované žiadne odlišnosti medzi vrstvami na podložkách Cu a Si . Z našich predchádzajúcich meraní na systéme CeO_x/Cu je známe, že pri vystavení vzoriek silnému Ar^+ bombardovaniu po dobu niekoľkých desiatok minút, môže dôjsť k výraznému rozrušeniu povrchu. Meď, ktorú v tomto prípade pozorujeme aj na XPS spektrách (predtým zakrytú vrstvami CeO_x), môže výrazne ovplyvniť priebeh ďalšieho merania. Vzhľadom k tomu, že podložky z kremíka nevyžadujú pred naprašovaním vrstiev temer žiadnu úpravu, boli v ďalších experimentoch používané tie.

Zlato bolo naprašované zo zlatého drôtu spolu s CeO_x . Množstvo zlata prítomného vo vrstve oxidu céru sa dá regulovať dĺžkou zlatého drôtu. Boli pripravené vzorky s rôznym množstvom Au . Koncentrácia Au na povrchu bola stanovená z plôch píkov v XPS spektrách $Ce\ 3d$ a $Au\ 4f$ a ich citlivostných faktorov [8]. V tabuľke 4.1 sa nachádzajú koncentrácie vzoriek $AuCeO_x/Cu$ (ozn. RF 1) a $AuCeO_x/Si$ (ozn. RF A, RF B, RF C), vypočítané podľa vzťahu 2.13, ktoré sme používali pri experimentoch. Na vzorke RF 1 (väčšie množstvo zlata) boli vykonávané uhlové merania. Vyššie zistené percento zlata pri uhle 60° napovedá, že toto sa nachádza vo väčšom množstve bližšie k povrchu.

vzorka	koncentrácia Au
RF 1 (0°)	19%
RF 1 (60°)	36%
RF A	5%
RF B	8%
RF C	8%

Tabuľka 4.1: Koncentrácia zlata vo vzorkách $AuCeO_x/Si$ použitých v experimentoch

4.3 Priebeh experimentu

Experimenty vykonané na systémoch CeO_x a $AuCeO_x$ môžeme rozdeliť do dvoch podkategórií. V rámci prvej sme sa venovali základným vlastnostiam oboch systémov. Zaujímali nás ich stav po vložení do aparatury, ako aj vplyv XPS merania či bežných procesov. Druhá podkategória sa týkala experimentov ohľadom aktivity pri reakciách s plynmi ako H_2O , O_2 , CO .

Základná charakteristika systémov

Pri experimentoch týkajúcich sa základnej charakterizácie systému CeO_x/Cu boli vzorky analyzované pomocou metódy XPS (kapitola 2.4.1). Na začiatku boli systémy sledované z hľadiska stability v aparatury. Bol overený vplyv primárneho RTG žiarenia na vzorku, teda do akej miery je ovplyvniteľná samotným meraním. Pri procesoch oxidácie (O_2 , vzduch) a redukcie (ohrev na teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$, Ar^+ bombardovanie) boli sledované vlastnosti oboch systémov (CeO_x , $AuCeO_x$). Zmeny ich stavov boli pozorované na XPS spektre $Ce\ 3d$, kde sa pri oxidačných a redukčných procesoch výrazne menia pomery stavov oxidu céru Ce^{3+}/Ce^{4+} . Tieto zmeny sme charakterizovali pomocou pomeru pík pri energii $916,7\text{ eV}$ (výrazný pri oxidovanom povrchu, prislúchajúci stavu Ce^{4+}) a píku pri energii 885 eV (prislúchajúci stavu Ce^{3+}). Tento pomer budeme označovať $P_{917/885}$.

Ďalej sme sledovali systém $AuCeO_x/Cu$ (vzorka RF 1). Metódou *ARXPS* (Angle Resolved XPS) bol skúmaný povrch v uhloch 0° , 30° , 60° a 70° (od kolmice k povrchu). Týmto spôsobom sme chceli zistiť povrchové rozloženie oxidačných stavov zlata. Tak ako pri systéme CeO_x , aj v tomto prípade bola overovaná stabilita pri RTG žiarení. Vzorka s označením RF B bola skúmaná počas ohrevu na $100\text{ }^\circ\text{C}$, $140\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $240\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $340\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Bol sledovaný vplyv Ar^+ bombardovania ($E_i = 2\text{ keV}$) na vzorku RF C po dobu 70 minút. V pravidelných intervaloch boli merané XPS spektrá.

Reaktivita systémov

Na vzorkách CeO_x a $AuCeO_x$ bola overovaná katalytická aktivita prostredníctvom reakcií plynov CO a H_2O (WGS reakcia), taktiež boli na vzorky adsorbované plyny CO , O_2 , H_2 , H_2O . Pomocou metódy TDS boli snímané desorpčné spektrá. V niektorých prípadoch bol vplyv adsorpcie na skúmané systémy sledované aj pomocou XPS meraní.

Pri adsorpciách a reakciách sme sa venovali viacerým faktorom, ktoré by mohli ovplyvniť reaktivitu systémov. Predovšetkým boli porovnané systémy čistého oxidu céru CeO_x s vrstvami s prítomnosťou zlata $AuCeO_x$. Boli skúmané oxidované aj redukované vzorky. Povrch bol redukovaný bombardovaním iónmi argónu ($E_i = 1\text{-}2\text{ keV}$). Adsorpcie plynov ako H_2O , CO alebo O_2 prebiehali pri nízkej teplote (≈ -90 až $-100\text{ }^\circ\text{C}$) aj izbovej teplote ($\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Kapitola 5

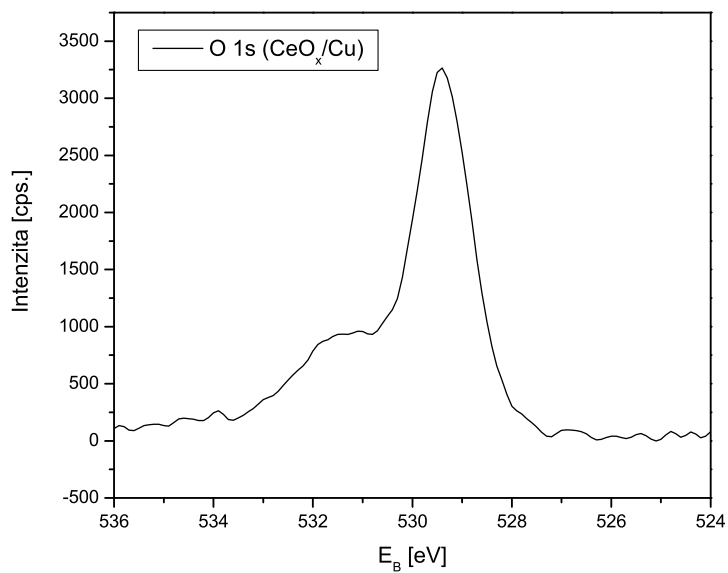
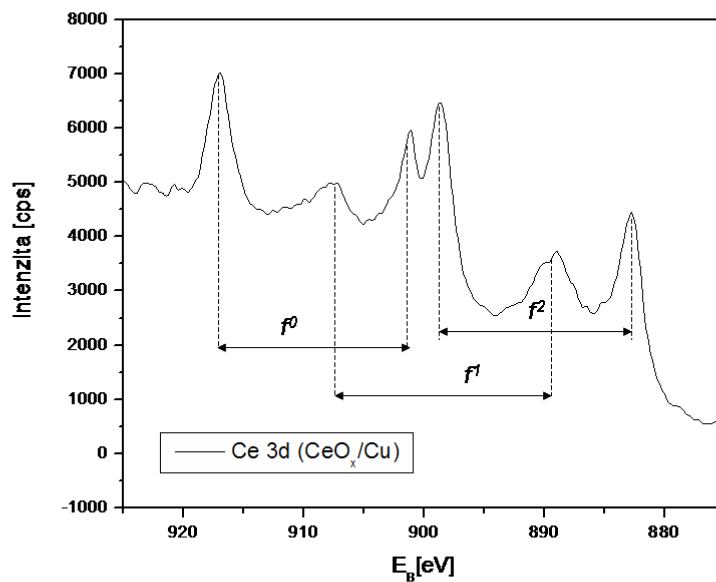
Výsledky a diskusia

Kapitola 5 je venovaná výsledkom diplomovej práce. Jej súčasťou sú dve podkapitoly týkajúce sa, v súlade s predchádzajúcou kapitolou, základnej charakteristiky systémov CeO_x , $AuCeO_x$ a reaktivity týchto systémov s plynmi H_2O , O_2 , CO . Na konci každej podkapitoly sa nachádza krátke zhrnutie.

5.1 Základná charakteristika systémov

5.1.1 Systém CeO_x

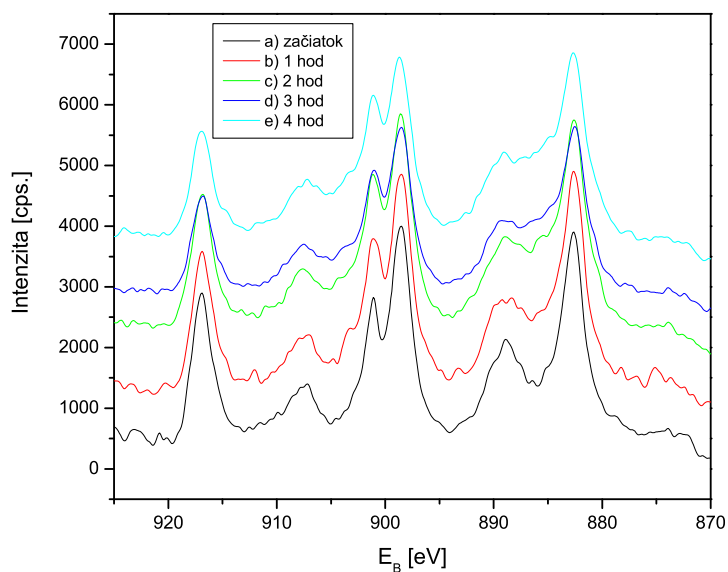
Na obrázku 5.1 vidíme základné fotoelektrónové spektrá $Ce\ 3d$ a $O\ 1s$ systému CeO_x , naprášeného na podložke Cu , po vložení do aparatury. Spektrum $Ce\ 3d$ zodpovedá oxidovanej forme CeO_2 . Skladá sa totiž z troch dubletov $3\ d_{3/2} - 3\ d_{5/2}$ označených f^0 , f^1 a f^2 (zhodne s literatúrou, napr. [24]). Dublety sa nachádzajú pri energiách 917 eV a 899 eV (f^0), 900,5 eV a 882,5 eV (f^1), 889 eV a 900 eV (f^2). Píky v jednotlivých dubletoch sú od seba vzdialené 18 eV. V redukovanej forme Ce_2O_3 pribudnú v spektre ďalšie dva dublety - pri energii 881 eV, 889 eV a 885 eV, 903 eV, zodpovedajúce stavu Ce^{3+} . Tieto však v spektre na obrázku 5.1 nie sú pozorované. Spektrum $O\ 1s$ sa skladá z hlavného píku pri energii 529,4 eV, zodpovedajúceho mriežkovému kyslíku. Štruktúra v spektre, vznikajúca pri energii $\approx 531,4$ eV, bola dlhú dobu predmetom záujmu mnohých výskumov týkajúcich sa systémov oxidu céru. Istá časť autorov sa prikláňala k názoru, že pík možno pripisovať skupinám OH^- vznikajúcim po adsorpcii H_2O zo zbytkovej atmosféry [25, 26, 27], zatiaľčo ďalší sa domnievajú, že spomínaná štruktúra prislúcha druhom kyslíka s odlišnou koordináciou (napr. okraje zrn) [21].



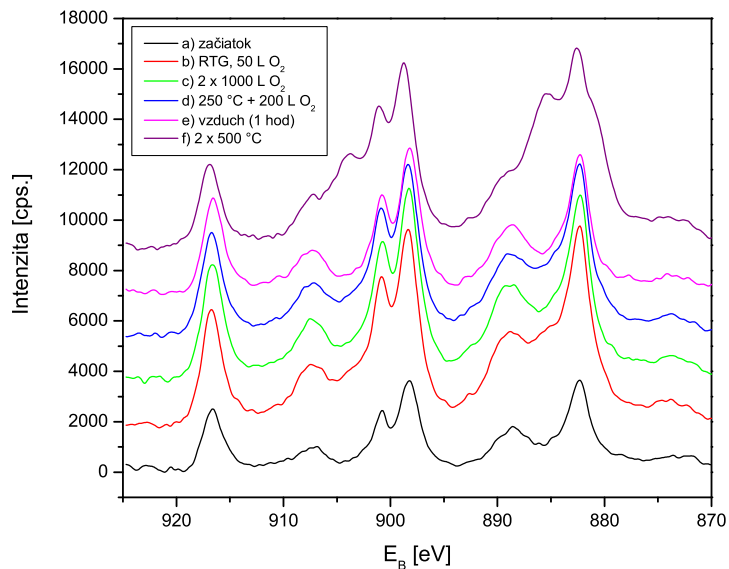
Obrázok 5.1: Spektrá $Ce\ 3d$ a $O\ 1s$ systému CeO_x

Prvé experimenty boli vykonané na systéme CeO_x/Cu . Po vložení do aparatury boli po dobu niekoľkých hodín počas stáleho pôsobenia RTG žiarenia ($AlK\alpha$) približne každú

hodinu opakované rýchle merania. Cieľom týchto experimentov bolo zistiť stabilitu vzorky v aparátúre a vplyv samotného merania. Zaznamenali sme zmeny v spektre $Ce\ 3d$. Ich vývoj môžeme vidieť na obrázku 5.2. Na začiatku bola vzorka oxidu céru oxidovaná. Pod vplyvom žiarenia dochádza postupom času k miernej redukcii. Nastáva totiž viditeľné zvyšovanie zložky Ce^{3+} pri energii 885 eV a zmenšovanie píku pri energii 916,7 eV. Bolo zistené, že po troch hodinách sa systém stabilizuje a k ďalšej redukcii dochádza len minimálne.

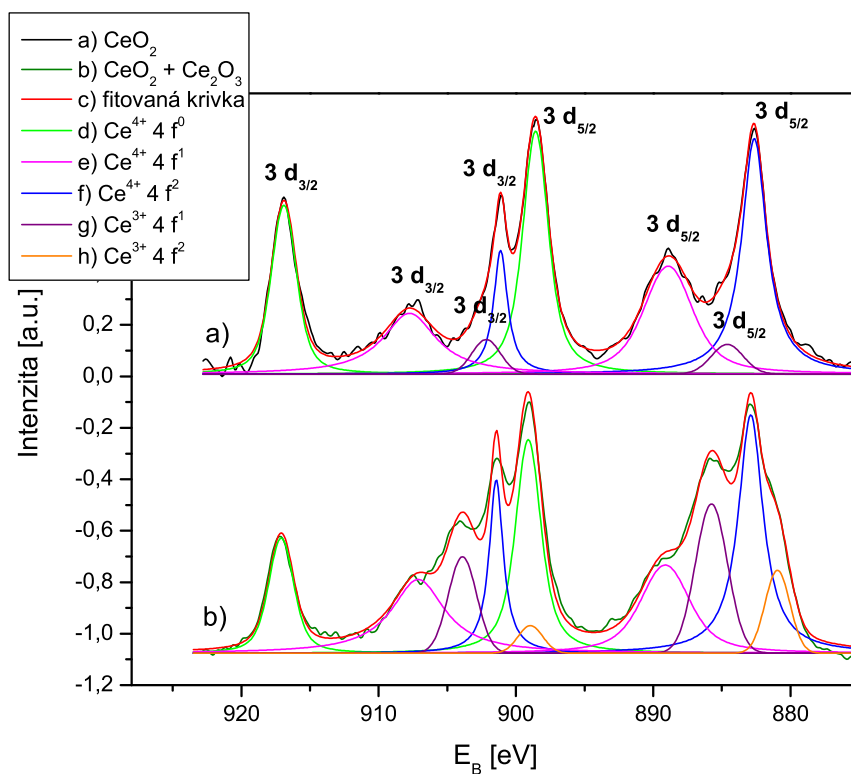


Obrázok 5.2: Vývoj $Ce\ 3d$ spektier vzorky CeO_x/Cu počas pôsobenia RTG žiarenia

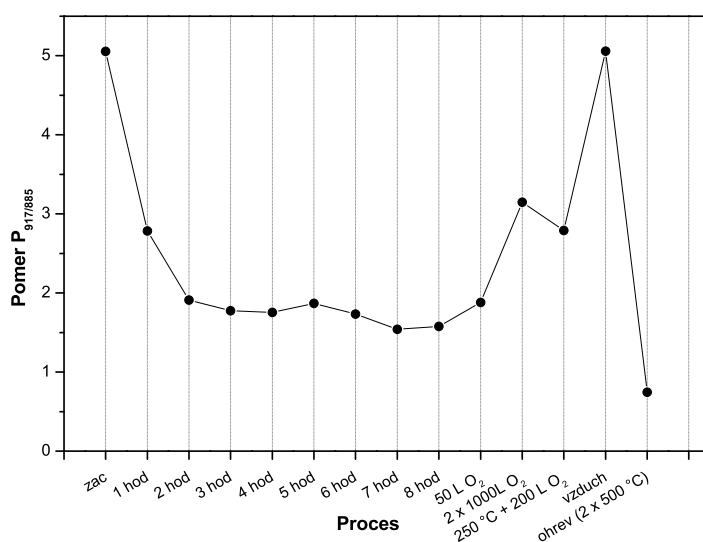


Obrázok 5.3: Vývoj $Ce\ 3d$ spektier vzorky CeO_x/Cu pri procesoch: a) počiatkové spektrum, b) niekoľko hodín RTG žiarenia, adsorpcia 50 L kyslíku, c) dve adsorpcie kyslíku po 1000 L, d) adsorpcia 250 L kyslíku pri teplote 250 °C e) vystavenie vzorky na vzduch po dobu 15 min, f) 2 x ohrev na 500 °C

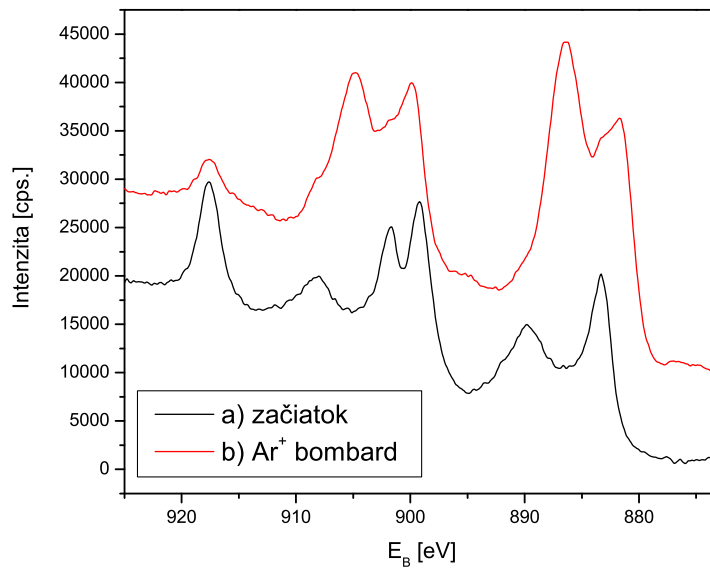
Následne bola vzorka vystavená oxidácii kyslíkom O_2 v množstvách 50 L, 1000 L, 1000 L a 200 L, posledné pri zvýšenej teplote 250 °C. Ďalej sme vzorku oxidu céru ohriali na 500 °C a zotrvali na tejto teplote po dobu 10 minút. Vplyv týchto výkonov na spektrum $Ce\ 3d$ môžeme pozorovať na obrázku 5.3. Počiatkové spektrum je identické so spektrom a) na obrázku 5.2. Zo spektra je jasná oxidácia kyslíkom O_2 , najvýraznejšiu však pozorujeme po opätovnom vystavení vzorky na vzduch. Tento spôsobí „návrat“ do pôvodného stavu po vložení. Ohrev na 500 °C spôsobí redukciu vzorky. Pri vysokej teplote už totiž dochádza k desorpcii kyslíka z povrchu. Na obrázku 5.4 vidíme spektrá a) a f) z obrázku 5.3, kde sú tieto spektrá rozložené do jednotlivých dubletov. Vidíme, že v spektre redukovanej vzorky (b) sa zvýši zložka prislúchajúca stavu Ce^{3+} pri energii 885 eV. Redukcia či oxidácia vzorky je dobre viditeľná na pomere plôch pík pri energiách 916,7 eV a 885 eV, prislúchajúcich Ce^{4+} a Ce^{3+} stavom. Jednotlivé pomery pre vyššie uvedené procesy sú zobrazené v grafe na obrázku 5.5.



Obrázok 5.4: Spektrá $Ce\ 3d$ naprášeneho CeO_x/Cu : a) počiatkové spektrum po vložení do aparatúry, b) po dvojnásobnom ohreve na $500\ ^\circ C$ (viď obr. 5.3 f)), c) nafitovaná krivka, d)-f) dublety prislúchajúce stavu céru Ce^{4+} , g), h), dublety prislúchajúce stavu céru Ce^{3+}



Obrázok 5.5: Pomer plochy $Ce\ 3d$ píku pri energii $916,7\ eV$ k píku pri $885\ eV$ pri procesoch z obrázkov 5.2 a 5.3

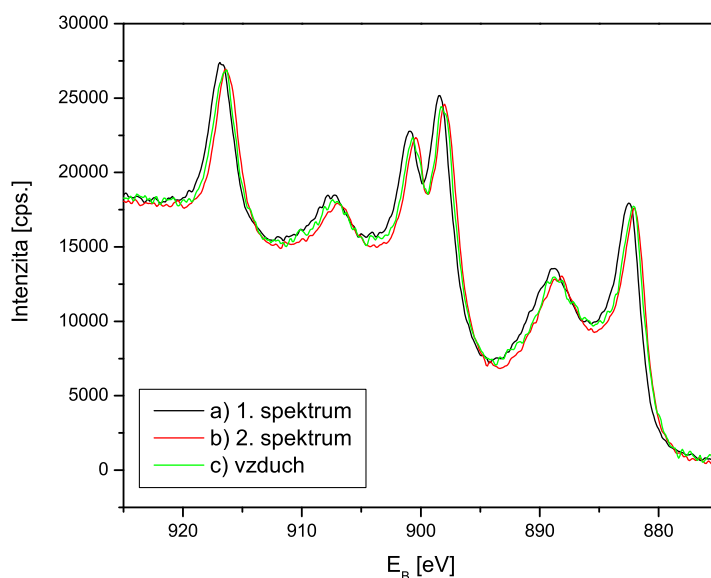


Obrázok 5.6: Vývoj *Ce 3d* spektra pri Ar^+ bombardovaní: a) počiatočné spektrum, b) spektrum po 40 minútach Ar^+ bombardovania

Ďalej bol sledovaný vplyv bombardovania Ar^+ iónmi po dobu 15 minút ($E_i = 2 \text{ keV}$). Zo spektra 5.6 vidíme, že tento spôsobí výraznejšie zmeny ako vysoká teplota. Avšak redukuje sa iba najvrchnejšia vrstva materiálu, v objeme zostáva oxid céru v oxidovanom stave. Ohrevom na teplotu 300 - 500 °C difunduje tento kyslík z objemu na povrch a vrchnú vrstvu opäť oxiduje.

5.1.2 Systém $AuCeO_x$

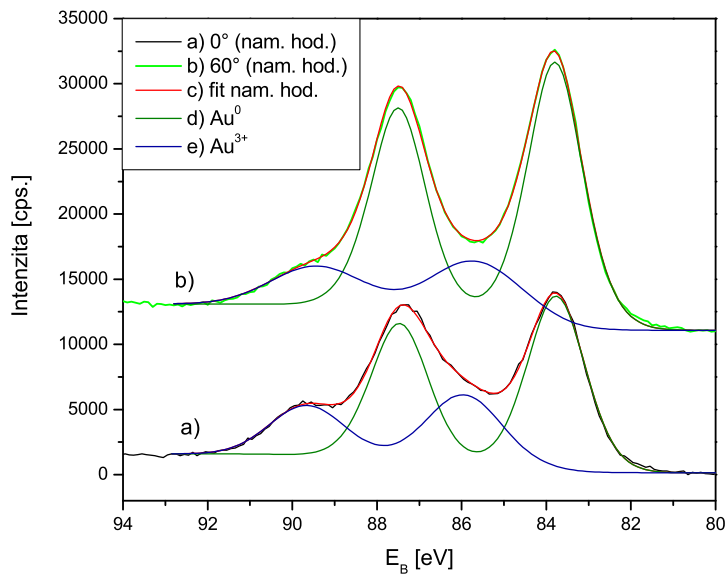
Najprv bola pozorovaná vzorka $AuCeO_x/Cu$. Základný stav tohto systému po vložení do aparatúry sa zhodoval so stavom CeO_x/Cu . V spektre $Ce 3d$ prevládala, tak isto ako v prípade čistého oxidu céru, zložka Ce^{4+} . Pri skúmaní zmien systému $AuCeO_x$ bolo zo spektier $Ce 3d$ zistené, že RTG žiarenie, na rozdiel od prípadu CeO_x , nemá vplyv na vzorku ani po niekoľkých hodinách (obrázok 5.7). Okrem vplyvu röntgenového žiarenia bola vzorka sledovaná po expozícii atmosférou (obr. 5.7, c)). Z porovnania spektier na obrázku 5.7 vidíme, že nedochádza k zmenám, preto usudzujeme, že prítomnosť zlatých nanočastíc na povrchu je zrejme schopná systém stabilizovať.



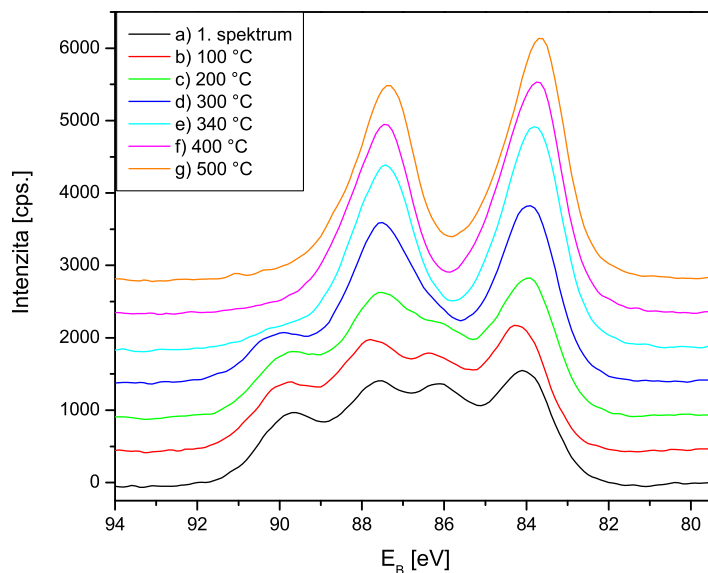
Obrázok 5.7: Vývoj $Au 4f$ spektra pri procesoch: a) počiatočné spektrum, b) ďalšie spektrum po ≈ 30 minútach, c) expozícia atmosférou po dobu 15 minút

Ďalej sme skúmali povrchové rozloženie stavov zlata. Merali sme rozloženie v uhloch 0° , 30° , 60° a 70° . Na obrázku 5.8 vidíme spektrá $Au 4f$ pri uhloch 0° a 60° . Každé spektrum je rozložené do dvoch dubletov prislúchajúcich Au^0 a Au^{3+} . Porovnali sme plochy týchto dubletov. Väčší pomer $Au^{3+}/Au^0 = 0,39$ pri 0° (pri 60° , $Au^{3+}/Au^0 = 0,27$) napovedá, že stavy Au^{3+} sa nachádzajú hlbšie v objeme, zatiaľčo zložka Au^0 pri povrchu.

Bol sledovaný vplyv ohrevu a bombardovania Ar^+ iónmi na vzorkách $AuCeO_x/Si$. Vzorka bola postupne vystavená teplotám $100^\circ C$, $140^\circ C$, $200^\circ C$, $240^\circ C$, $300^\circ C$, $340^\circ C$, $400^\circ C$ a $500^\circ C$ po dobu 3 minút (obrázok 5.9). Je zrejмый pokles zložky Au^{3+} počas ohrevu a jej temer úplné odstránenie po ohreve na $340^\circ C$. Mierny posun píku kovovej zložky zlata Au^0 pri energii $84 eV$ smerom k nižším väzbovým energiám zodpovedá tvorbe väčších kovových častíc.



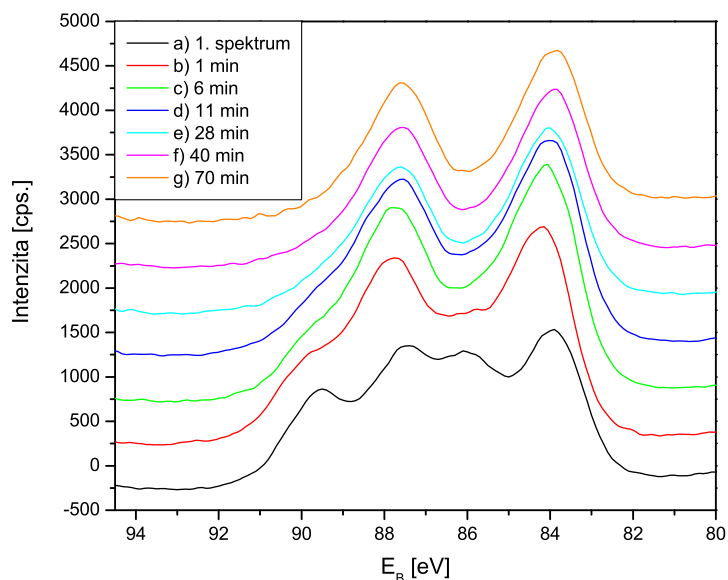
Obrázok 5.8: Rozloženie stavov Au^{3+} a Au^0 v spektre Au 4f v závislosti na uhle natočenia vzorky: a) namerané spektrum pre uhol natočenia analyzátora 0° , b) namerané spektrum pre uhol natočenia analyzátora 60° , c) fitovaná krivka d) zložka prislúchajúca oxidačnému stavu zlata Au^0 e) zložka prislúchajúca oxidačnému stavu zlata Au^{3+}



Obrázok 5.9: Vývoj spektra Au 4f pri ohreve vzorky $AuCeO_x$ do $500^\circ C$: a) počiatočné spektrum, b) ohrev na $100^\circ C$, c) ohrev na $200^\circ C$, d) ohrev na $300^\circ C$, e) ohrev na $340^\circ C$, f) ohrev na $400^\circ C$, g) ohrev na $500^\circ C$

Systém $AuCeO_x/Si$ bol ďalej vystavený postupnému Ar^+ bombardovaniu v celkovej dobe 70 minút ($E_i=2$ kV) (použitá nová vzorka, rovnaká ako pri meraní ohrevov z obrázku

5.9). Jeho pôsobenie vidíme na obrázku 5.10. Vždy po niekoľkých minútach boli zaznamenané XPS spektrá. Aj pod vplyvom tohto procesu klesá viditeľne zložka Au^{3+} . Pri ohreve na $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ a Ar^+ bombardovaní po dobu približne 4 minút zanikne táto zložka takmer úplne.



Obrázok 5.10: Vývoj $Au\ 4f$ spektra pri Ar^+ bombardovaní vzorky $AuCeO_x/Si$ po dobu 70 minút po krokoch: a) počiatočné spektrum, b) 1 minúta, c) 6 minút, d) 11 minút, e) 28 minút, f) 40 minút, g) 70 minút pôsobenia Ar^+ bombardovania

Zhrnutie

Časť 5.1.1 bola venovaná vlastnostiam samotného CeO_x na podložkách Cu a Si , ktoré sú pre účely našich experimentov ekvivalentné (viď kapitola o príprave vzoriek). Bol sledovaný vplyv bežných procedúr, akými sú argónové bombardovanie, ohrev, oxidácia kyslíkom či pôsobenie v atmosfére. Naším cieľom bolo zhrnutie základnej charakteristiky tohoto systému a následné porovnanie s vrstvami modifikovanými zlatom - $AuCeO_x$.

Po vložení do aparatury je povrch vzoriek v oxidovanom stave (obr. 5.1). Systém CeO_x sa pod vplyvom vyššie sponínaných procesov javí ako pomerne nestály. Už samotné meranie (pôsobenie RTG žiarenia) spôsobí redukciu vzorky (obr. 5.2). K stabilizácii dochádza po ≈ 3 hodinách. Redukčne taktiež pôsobí ohrev nad teplotu $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (obr. 5.3) a argónové bombardovanie, ktoré je čo sa týka redukcie najvýraznejšie (obr. 5.6). K opätovnej oxidácii dochádza pôsobením kyslíka O_2 . Expozíciou atmosférickým vzduchom sme schopní vrátiť systém do pôvodného oxidovaného stavu. V časti 5.1.2 sme sa zamerali na systém $AuCeO_x$. Na rozdiel od CeO_x , vzorky s prítomnosťou zlata $AuCeO_x$ sú oveľa stabilnejšie. Toto sa týka hlavne pôsobenia RTG žiarenia, na ktoré viditeľne nereaguje (obr. 5.7). Po vložení do aparatury sa zlato vyskytuje v dvoch oxidačných stavoch Au^{3+} a Au^0 (viď obr. 5.8). Po ohreve nad $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ a argónovom bombarde po dobu približne 4 minúty (obr. 5.9, 5.10) zložka Au^{3+} , podľa [10, 11] zodpovedná za katalytickú reaktivitu povrchu, takmer úplne vymizne.

V tabuľke 5.1 je uvedený prehľad reakcií oboch skúmaných systémov na procesy oxidácie a redukcie.

	stav vzorky	CeO_x	$AuCeO_x$
RTG		R	×
Ar ⁺ bombard		R	R
ohrev do 500 °C	redukovaná	0	0
ohrev na 500 °C	redukovaná	0	×
ohrev na 500 °C	oxidovaná	R	R
vzduch		0	0
O ₂		0	0

Tabuľka 5.1: Zhrnutie vplyvov oxidačných a redukčných procesov na vzorky CeO_x a $AuCeO_x$ (R - redukcia, 0 - oxidácia, × - neovplyvni vzorku)

5.2 Reaktivita systémov

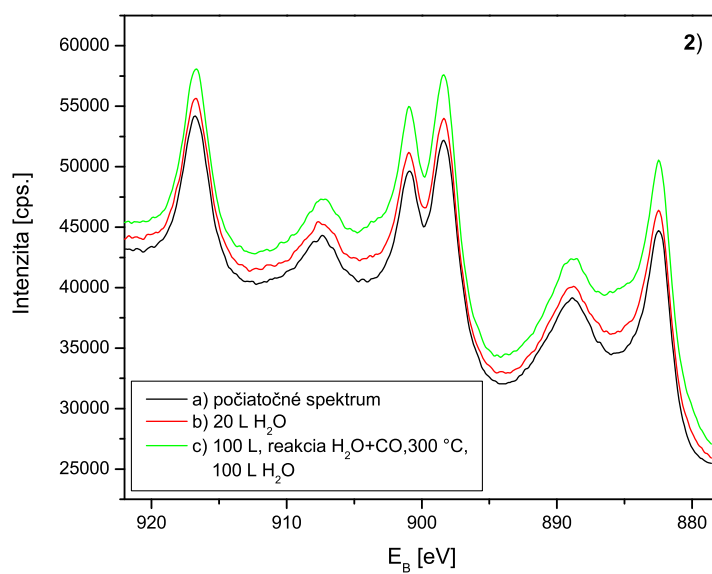
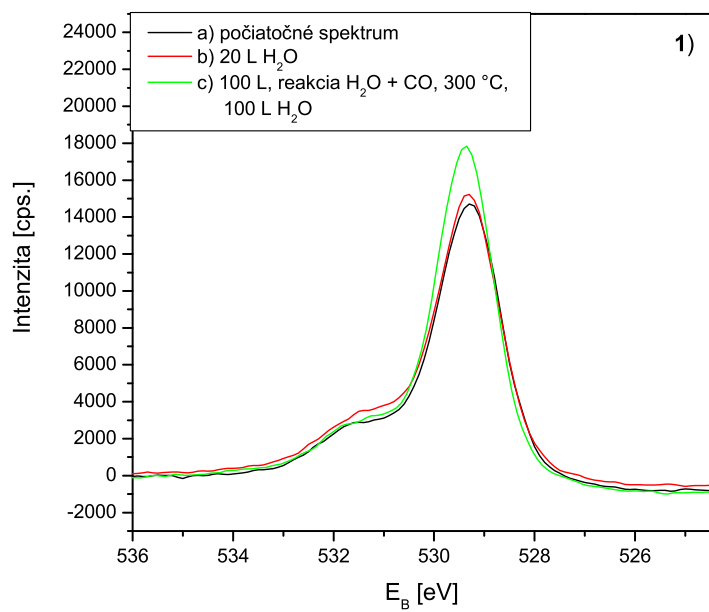
„Water Gas Shift“ je jedna z hlavných reakcií, ktorými môžeme testovať katalytické vlastnosti systémov. Na povrch sú adsorbované plyny H₂O a CO. Ako produkty reakcie vznikajú H₂ a CO₂. Táto podkapitola je venovaná z väčšej časti adsorpcii vody, ale aj oxidu uhľnatého na systémy CeO_x a $AuCeO_x$. Naším cieľom bolo preskúmať interakcie týchto naprášených vrstiev s molekulami CO, H₂O, prípadne ich reaktivitu pri WGS reakcii. Odlišili sme prípady pre redukovaný a oxidovaný povrch vzorky. Teploty vzoriek pri adsorpcii vody boli ≈ -90 °C (ozn. NT) a 25 °C - izbová teplota (ozn. RT).

5.2.1 Štúdium adsorpcií a desorpcií metódou XPS

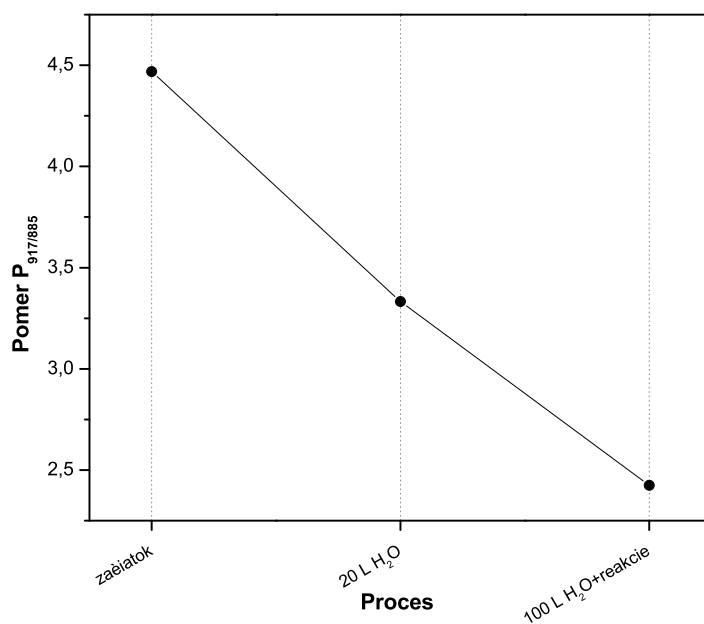
- Oxidovaný povrch

Na začiatok bola na oxidovaný povrch CeO_x pri nízkej teplote adsorbovaná H₂O v množstvách 20 L a 100 L. Po poslednej adsorpcii nasledovala reakcia H₂O a CO (10 L) metódou molekulárnych zväzkov pri tlaku p_{H_2O} , $p_{CO} = 4 \cdot 10^{-7}$ Pa, ohrev od -90 °C do 300 °C. Potom bola opäť vykonaná adsorpcia 100 L H₂O. Na obrázku 5.11 vidíme spektrá O 1s a Ce 3d na začiatku, po adsorpcii 20 L vody a po poslednej adsorpcii 100 L. Väzbové energie týchto spektier sú kalibrované k píku $4f^0 Ce 3d_{3/2}$ pri energii 916,7 eV. V spektre O 1s je pozorovaný, okrem stavu zodpovedajúceho mriežkovému kyslíku ($\approx 529,3 - 529,4$ eV), aj ďalší stav ($\approx 531,3 - 531,4$ eV) prislúchajúci pravdepodobne hydroxylovým skupinám [25, 26, 27]. Prítomnosť adsorpcie vody posudzujeme práve podľa stavu OH⁻ skupín v spektre kyslíka O 1s.

Na spektre O 1s nie je viditeľná zmena pri postupnej adsorpcii H₂O, avšak spektrum céru Ce 3d prezrádza miernu redukciu. Pomer $P_{917/885}$ (viď kap. 4.3) je vynesenej na obrázku 5.12. Podobné správanie bolo sledované napr. v [22], kde autori zaznamenali zvýšenie redukcie ohrevom mierne redukovaného povrchu $CeO_2(111)$ po adsorpcii H₂O nad 380 °C. Tento jav bol vysvetlený difúziou kyslíkových vakancií z objemu na povrch podporený prítomnosťou vody (stabilizácia Ce^{3+} miest na povrchu spôsobenou prítomnosťou vody).

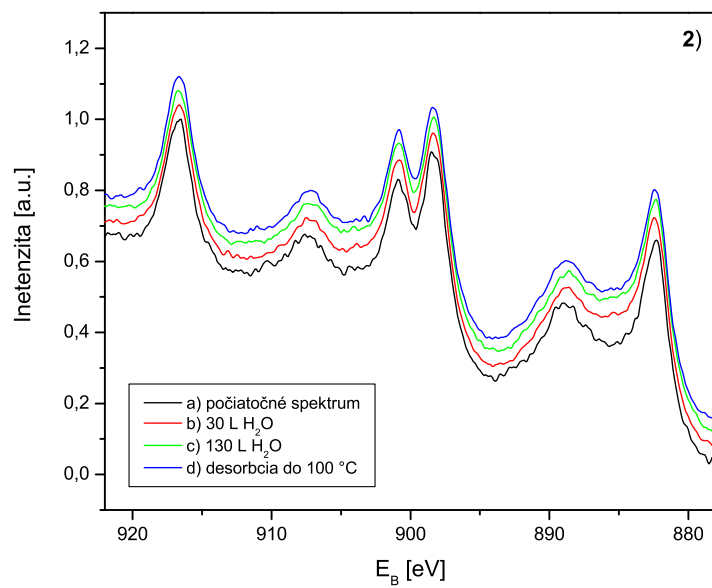
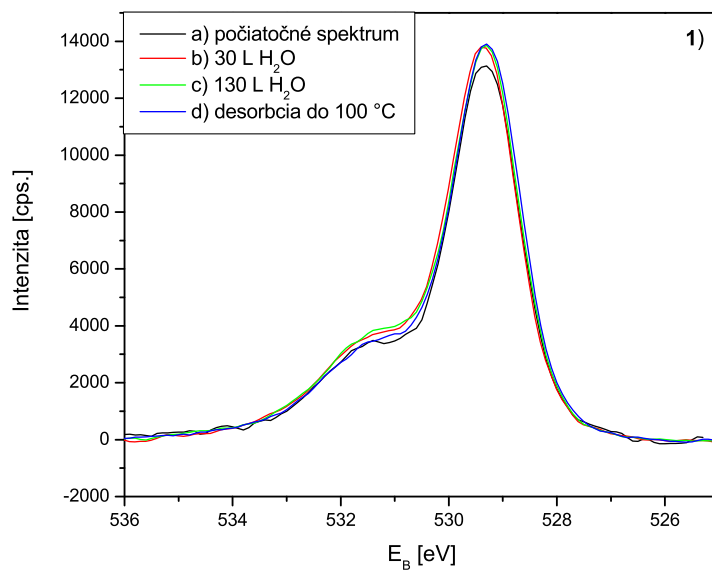


Obrázok 5.11: Adsorpcia H_2O na oxidovaný povrch CeO_x , 1) $O 1s$, 2) $Ce 3d$: a) počiatočné spektrum b) 20 L H_2O , c) 100 L H_2O , reakcia H_2O s CO pri nízkej teplote, desorpcia do 300 °C, 100 L H_2O

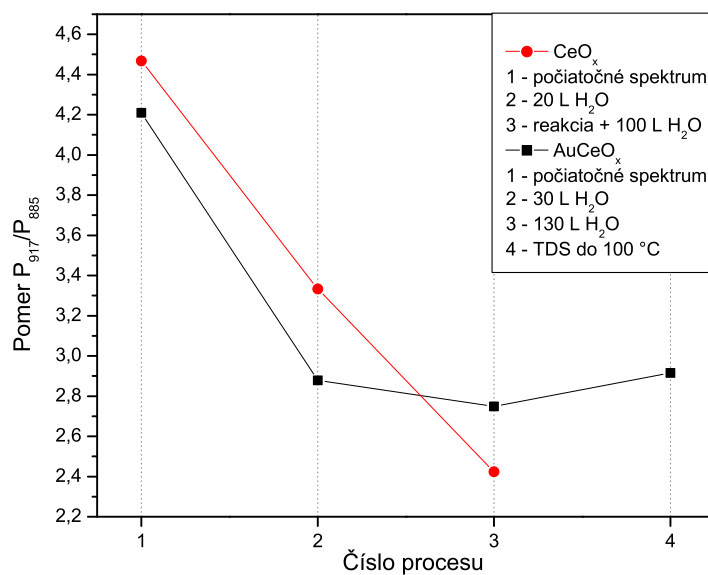


Obrázok 5.12: Pomer $P_{917/885}$ spektra $Ce\ 3d$ vzorky CeO_x pri adsorpcii 20 L H₂O, 100 L H₂O

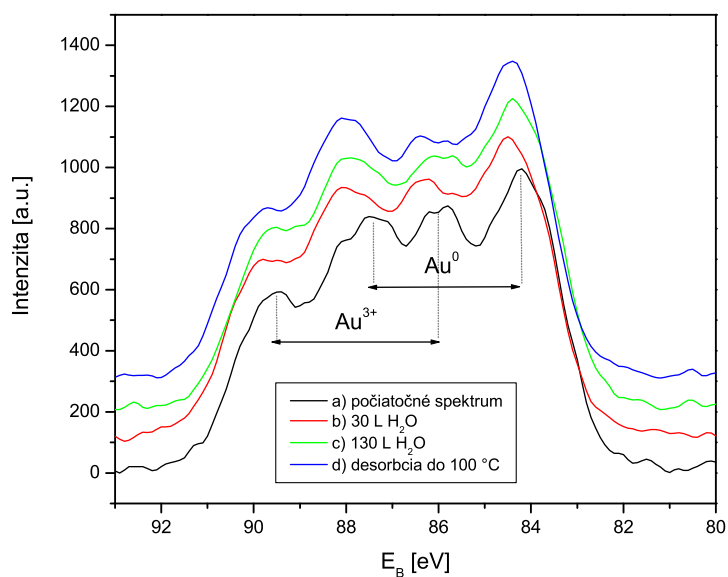
Voda bola adsorbovaná takisto pri nízkej teplote aj na povrch $AuCeO_x$ v množstvách 30 L a 130 L. Nasledovala desorpcia do 100 °C. Príslušné spektrá $O\ 1s$ a $Ce\ 3d$ môžeme vidieť na obrázku 5.13. Rovnako ako v predchádzajúcom prípade, spektrum $O\ 1s$ sa skladá z píkov prislúchajúcich mriežkovému kyslíku ($\approx 529,3\ eV$) a skupinám OH^- ($\approx 531,3 - 531,5\ eV$). Nepozorujeme však ďalšie zmeny vyvolané adsorpciou vody. Spektrum $Ce\ 3d$ prezrádza opäť miernu redukciu. Hodnoty pomerov $P_{917/885}$ spolu s pomermi z predchádzajúceho prípadu sú vynesené na obrázku 5.14. Príslušné $Au\ 4f$ spektrá vidíme na obrázku 5.15. Bolo zaznamenané len mierne zníženie zložky Au^{3+} , ktoré môže byť vysvetlené pôsobením RTG žiarenia, ako aj teploty pri desorpcii.



Obrázok 5.13: Adsorpcia H_2O na oxidovaný povrch AuCeO_x , 1) $\text{O } 1s$, 2) $\text{Ce } 3d$: a) počiatkové spektrum b) 30 L H_2O , c) 130 L H_2O d) desorpcia do 100 °C



Obrázok 5.14: Pomer píku pri energii 916,7 eV (*Ce 3d*) k píku pri 885 eV pri adsorpcii H₂O



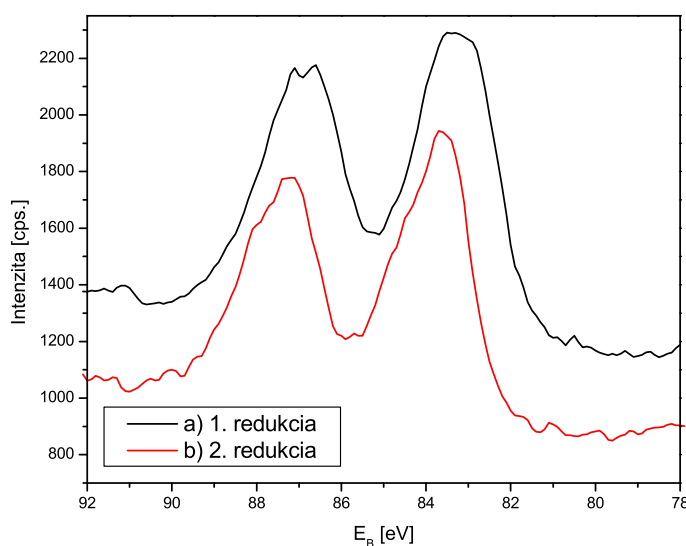
Obrázok 5.15: Adsorpcia H₂O na oxidovaný povrch *AuCeO_x*, spektrum *Au 4f* : a) počiatočné spektrum b) 30 L H₂O, c) 130 L H₂O d) desorpcia do 100 °C

Ako vidíme, k najvýraznejšej redukcii dochádza po prvej adsorpcii 30 L. Ďalej je už povrch viacmenej stabilný. Rozdiel medzi 30 L a 130 L nie je taký výrazný. Po ohreve na 100 °C sme zaznamenali slabú oxidáciu, spôsobenú pravdepodobne ohrevom. Z predchádzajúcich výsledkov nie je jasný vplyv prítomnosti *Au* pri adsorpcii H₂O na oxidovanom povrchu vzorky.

V krátkosti zhrnieme predchádzajúce výsledky týkajúce sa oxidovaného povrchu CeO_x a $AuCeO_x$. Spektrá $O 1s$ oboch vzoriek CeO_x a $AuCeO_x$ nevykazujú po adsorpcii H_2O žiadnu zmenu. Spektrá $Ce 3d$ vykazujú slabú redukciiu CeO_x .

• Redukovaný povrch

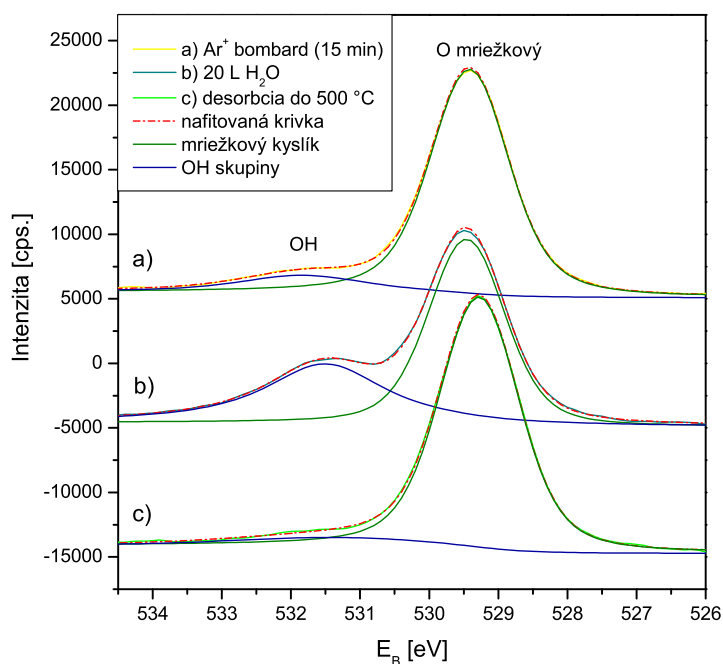
Ďalšie experimenty boli vykonané na redukovaných povrchoch $AuCeO_x/Si$ a CeO_x/Si . Vzorky $AuCeO_x$ boli dvakrát redukované argónovým bombardovaním (15 a 25 minút), pretože ide o metódu, ktorá vedie k najvýraznejším zmenám v elektrónových spektrách (viď kap. 5.1.1). Stav zlata po oboch bombardovaniach vidíme na spektrách $Au 4f$ na obrázku 5.16. Bola vykonaná kalibrácia k píku na energii 916,7 eV v spektre $Ce 3d$. Zložky prislúchajúce iónom Au^{3+} boli bombardovaním odstránené a v spektre sme ich už nezaznamenali.



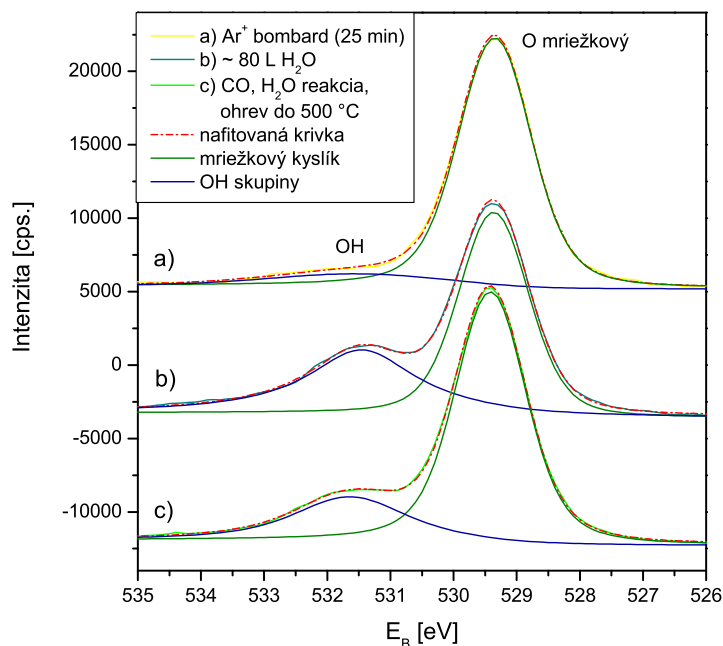
Obrázok 5.16: Spektrá $Au 4f$ po: a) 1. redukcii (15 min Ar^+ bombardovania), b) 2. redukcii (25 min Ar^+ bombardovania)

Po bombardovaní argónom temer zanikla zložka $O 1s$, o ktorej sme predpokladali, že patrí skupinám OH^- . Hodnota väzbovej energie píku mriežkového kyslíka je 529,5 eV (1. redukcia), čo je približne o 0,2 eV viac ako v prípade oxidovaného povrchu vzorky oxidu céru so zlatom a 529,4 eV po druhej redukcii. Po každej redukcii vzoriek $AuCeO_x$ bombardom prebehla adsorpcia H_2O (20 L, $-100^\circ C$ pri prvej a ≈ 80 L, $-80^\circ C$ pri druhej redukcii). Spektrá kyslíka $O 1s$ sú uvedené na obrázkoch 5.17 a 5.18. Po adsorpcii sa v oboch prípadoch viditeľne zvýši zložka pri energii \approx

531,5 eV, prislúchajúca hydroxylovým skupinám na povrchu. Tento jav teda dokazuje fakt, že stav pri spomínanej energii naozaj súvisí s prítomnosťou H₂O na povrchu skúmaného systému. Je zaujímavé, že pri adsorpcii 20 L aj 80 L má zložka OH⁻ skupín takmer rovnakú intenzitu. Tento jav interpretujeme tak, že po určitom množstve H₂O je povrch saturovaný. Zo spektier *Ce 3d* na obrázku 5.19 a 5.20 sledujeme, že na rozdiel od prípadu oxidovaného povrchu, nie je viditeľná redukcia po adsorpcii H₂O, keďže už po bombardovaní bol povrch vo veľkej miere zredukovaný.



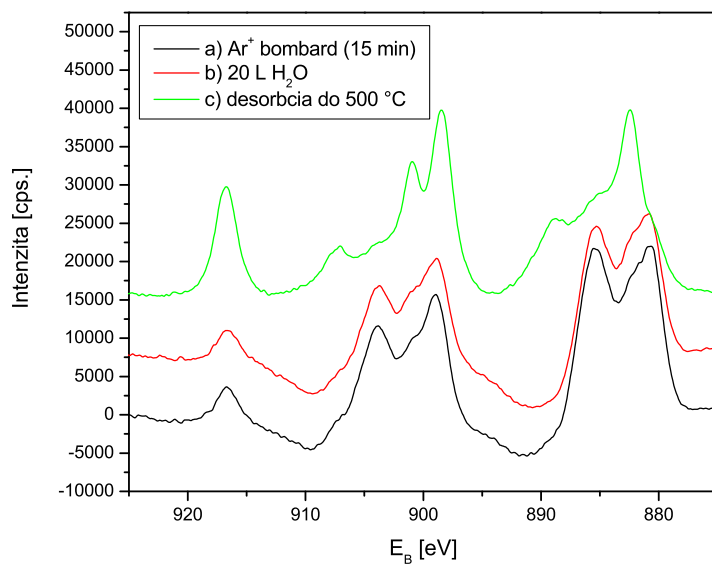
Obrázok 5.17: Spektrá *O 1s* *AuCeO_x* po procesoch: a) redukcia (15 min Ar⁺ bombardovania), b) adsorpcia 20 L H₂O pri -100 °C, c) desorpcia do 500 °C



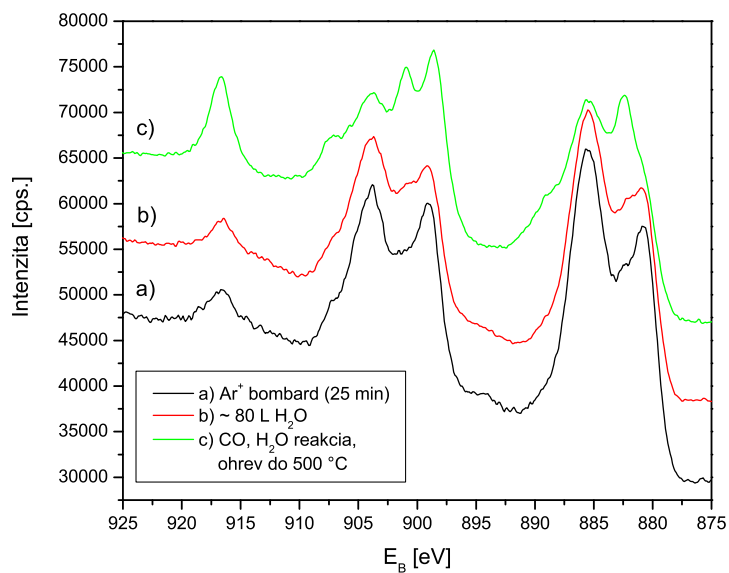
Obrázok 5.18: Spektrá $O\ 1s$ systému $AuCeO_x$ po procesoch: a) redukcia (25 min Ar^+ bombardovania), b) adsorpcia 80 L H_2O pri $-80\ ^\circ C$, c) reakcia CO a H_2O , ohrev do $500\ ^\circ C$, chladnutie v CO a H_2O do RT

V prípade prvej redukcie nasledovala po adsorpcii vody desorpcia do $500\ ^\circ C$. Na povrchu dochádza k oxidácii, čo je najlepšie viditeľné na spektre c), obrázku 5.19. Desorpcia spôsobila takmer úplný úbytok hydroxylovej zložky (5.17), c).

Zatiaľčo po druhej adsorpcii bola vykonaná reakcia H_2O a CO pri tlaku p_{H_2O} , $p_{CO} = 4 \cdot 10^{-7}$ Pa. Plyny boli na vzorku adsorbované pri ohreve od teploty $-90\ ^\circ C$ do $500\ ^\circ C$ s následným chladnutím v prúde plynov H_2O a CO do $\approx 0\ ^\circ C$. Pri pohľade na spektrum 5.18, c) môžeme vidieť, že nedochádza k úplnému vymiznutiu bočnej zložky kyslíka $O\ 1s$. To znamená, že k adsorpcii vody na povrchu dochádza pri chladnutí vzorky, teda už aj pri vyšších teplotách ako $\approx -80\ ^\circ C$. Spektrum 5.20, c) dokazuje rovnako ako v predchádzajúcom prípade oxidáciu vzorky, tentokrát aj v dôsledku chladnutia za prítomnosti plynov H_2O a CO . Súčasne na spektre kyslíka na obrázku 5.18 c) vidieť po poslednom kroku zložku kyslíka $O\ 1s$ pri energii $531,5\ eV$, na rozdiel od spektra c) na obrázku 5.17, kde táto zložka po desorpcii zmizla.



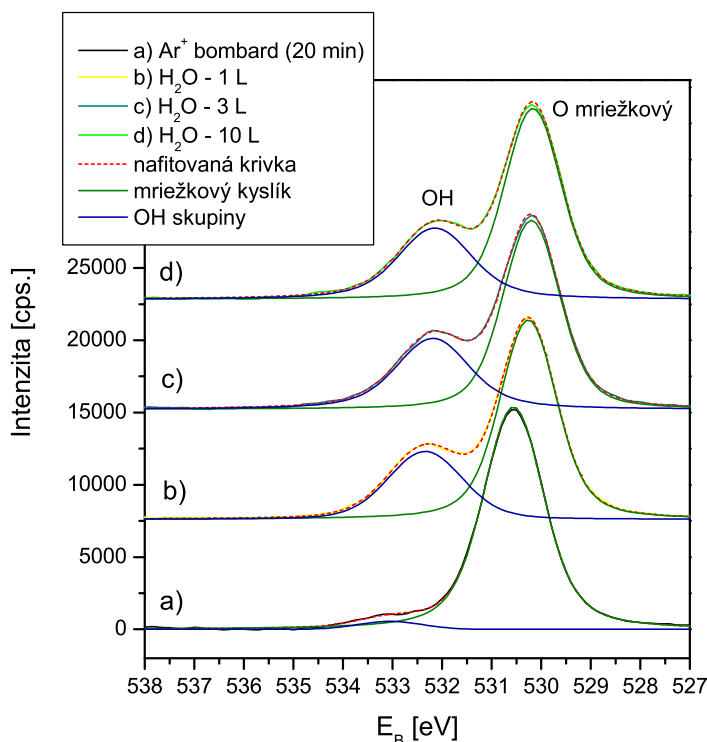
Obrázok 5.19: Spektrá $Ce\ 3d$ systému $AuCeO_x$ po procesoch: a) redukcia (15 min Ar^+ bombardovania), b) adsorbcia 20 L H_2O , c) desorbcia do 500 °C



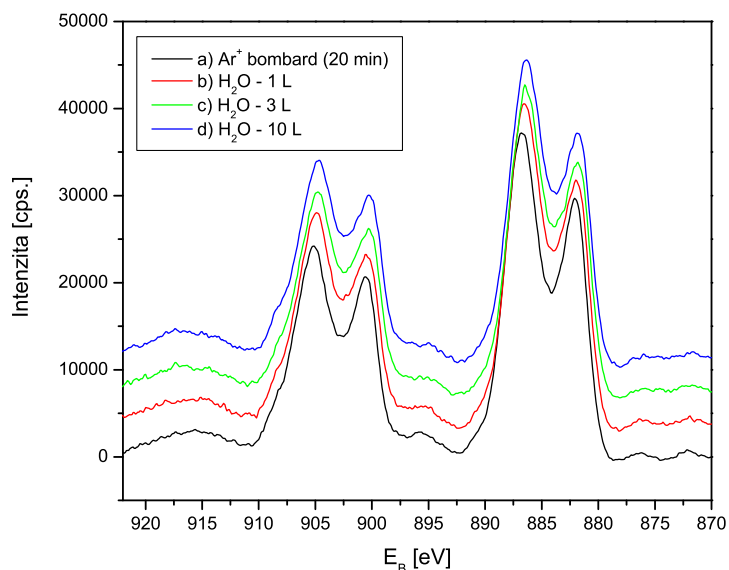
Obrázok 5.20: Spektrá $Ce\ 3d$ systému $AuCeO_x$ po procesoch: a) redukcia (25 min Ar^+ bombardovania), b) adsorbcia 80 L H_2O , c) reakcia CO a H_2O , ohrev do 500 °C, chladnutie v CO a H_2O do RT

Ďalším krokom bolo štúdium interakcie systému CeO_x s vodou. Systém bol vystavený bombardovaniu po dobu 20 minút. Tomuto stavu vzorky zodpovedajú spektrá 5.21 a) a 5.22 a). Vzhľadom k tomu, že vo výrazne redukovanom spektre $Ce\ 3d$ už nevidíme pík pri energii 916,7 eV, nebolo možné kalibrovať spektrá k tejto energii. Z obrázku 5.22 však vidíme, že k výraznému posunu v spektrách pri adsorpcii nedochádza, v tomto prípade sme teda kalibráciu nerobili. Vplyv na kyslík $O\ 1s$ pozorujeme z obrázku 5.21 a je zrejmé, že zodpovedá kyslíku zo vzorky $AuCeO_x$.

Na rozdiel od prípadu $AuCeO_x$, kde došlo k saturácii už pri 20 L, bolo pre ďalšie meranie zvolené menšie množstvo H_2O . Voda bola adsorbovaná v množstvách 1 L, 3 L, 10 L pri nízkej teplote. Priebeh adsorpcie môžeme vidieť na spektrách 5.21 b), c), d) spolu s naftovanými krivkami a jednotlivými zložkami (5.21 e), f), g)). Väzbová energia mriežkového kyslíka po prvej adsorpcii je približne 530,3 eV a zložky prislúchajúcej OH^- skupinám 532,3 eV. V tomto prípade je rozdiel väzbových energií oboch stavov kyslíka ≈ 2 eV. Adsorpčná schopnosť redukovaných vzoriek je vysoká, vidíme, že k saturácii v tomto prípade dochádza už pri 1 L H_2O . Intenzita píku OH^- približne zodpovedá píku po adsorpcii 20 L na vzorke $AuCeO_x$. Na spektrách $Ce\ 3d$ (5.22) nie sú viditeľné zmeny vo forme ďalšej redukcie ako v prípade oxidovaného povrchu.



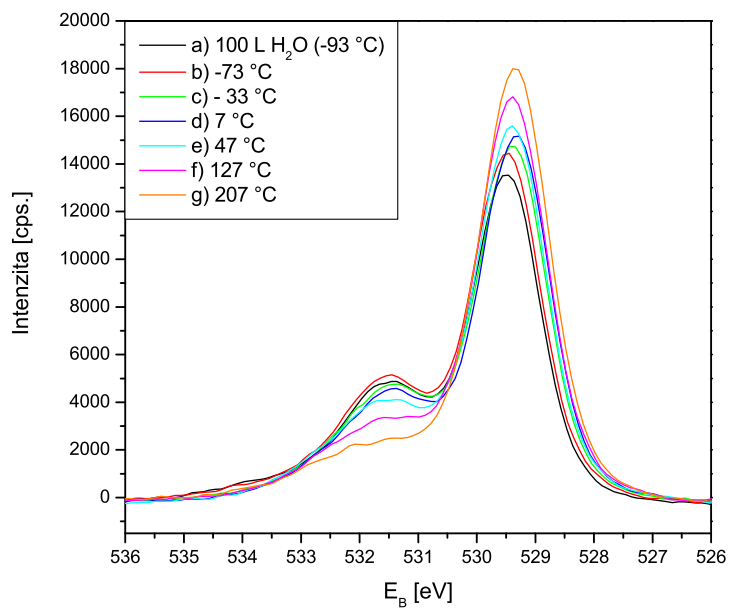
Obrázok 5.21: Spektrá $O\ 1s$ systému CeO_x po procesoch: a) redukcia (20 min Ar^+ bombardovania), b) adsorpcia 1 L H_2O , c) adsorpcia 3 L H_2O , d) adsorpcia 10 L H_2O



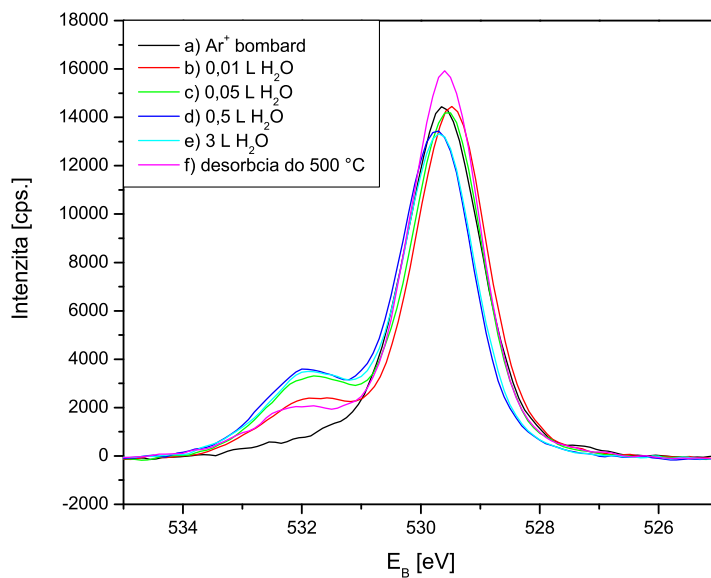
Obrázok 5.22: Spektrá $Ce\ 3d$ systému CeO_x po procesoch: a) redukcia (20 min Ar^+ bombardovania), b) adsorpcia 1 L H_2O , c) adsorpcia 3 L H_2O , d) adsorpcia 10 L H_2O

Po adsorpcii 100 L vody na redukovaný povrch CeO_x pri nízkej teplote sme pomocou ohrevov vzorky postupne o $20\ ^\circ C$ sledovali, pri akej teplote dochádza k úplnej desorpcii H_2O z povrchu. Na obrázku 5.23 môžeme z príslušných $O\ 1s$ spektier vidieť pokles zložky OH^- pri ohrevoch. Vidno, že zložka prislúchajúca hydroxylovým skupinám vymizne pri asi $130-200\ ^\circ C$.

Nízka hodnota saturačnej expozície vzorky vodou (menej ako 1 L, vid' obrázok 5.21) nás viedla k experimentu, ktorý mal určiť množstvo vody, nutné k saturácii povrchu redukovaného CeO_x . Bol sledovaný postupný nárast zložky OH^- skupiny v spektre $O\ 1s$ pri postupných adsorpciách vody na redukovaný povrch CeO_x v množstvách 0,01 L H_2O , 0,05 L H_2O , 0,5 L H_2O a 3 L H_2O . Ako vidíme z obrázku 5.24, veľmi rýchlo dochádza k saturácii, takmer už po druhej adsorpcii. Z faktu, že na oxidovaných povrchoch CeO_x ani $AuCeO_x$ nebola zaznamenaná adsorpcia vody a naopak na redukovaných systémoch môžeme z nárastu bočného píku pri energii 531,5 eV (spektrum na obrázku 5.23) adsorpciu potvrdiť, vyvodzujeme záver, že podstatnú úlohu pri adsorpcii H_2O na systémoch CeO_x a $AuCeO_x$ hrá práve stav vzorky (oxidovaný či redukovaný).



Obrázok 5.23: Postupné ohrevy redukovaného systému CeO_x o $20\text{ }^\circ\text{C}$ od teploty $-93\text{ }^\circ\text{C}$ po predchádzajúcej adsorpcii $100\text{ L H}_2\text{O}$ (teplota s presnosťou $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$)



Obrázok 5.24: Adsorpcia H_2O na redukovaný povrch vzorky CeO_x po krokoch

5.2.2 Štúdium desorpcie H₂O metódou TDS

Po adsorpcii rôznych množstiev H₂O na oxidovaný či redukovaný povrch systémov *CeO_x/Si* a *AuCeO_x/Si* boli pomocou termodesorpčnej spektroskopie získavané desorpčné spektrá. Maximálna teplota desorpcie bola pri oxidovaných povrchoch *AuCeO_x* 100 °C, aby sa zachovala zložka Au³⁺ (vzhľadom k výsledkom experimentu z kap. 5.1.2, obrázok 5.9). Táto by mala podľa [10, 11] napomáhať k zvýšenej katalytickej aktivite. Teplota desorpcie z redukovaných vzoriek po adsorpcii H₂O bola 300 °C až 500 °C. Vyššia teplota bola v tomto prípade prípustná, pretože po argónovom bombardovaní zložka Au³⁺ zlata sa na povrchu vzoriek nenachádza (viď obrázok 5.10).

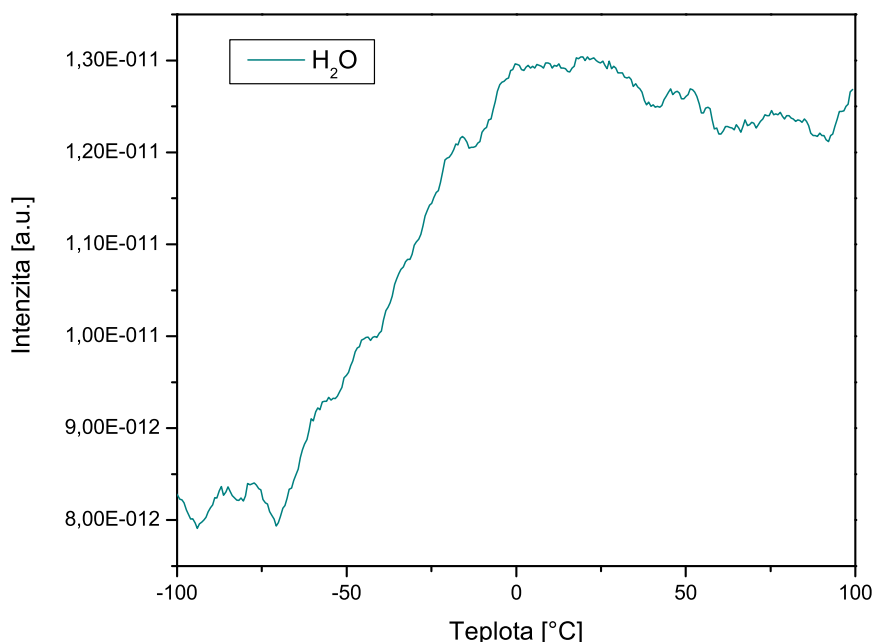
• Oxidovaný povrch

Porovnáme správanie oxidovaných systémov *AuCeO_x* a *CeO_x* pri adsorpcii a desorpcii H₂O, prípadne WGS reakcii.

Na vzorku *AuCeO_x* bolo adsorbovaných 40 L H₂O (pri -100 °C). Desorpčné spektrum vody je na obrázku 5.25. Vidíme slabú desorpciu vody od ≈ -70 °C ($T_m \approx 0$ °C). Ostané zložky ako H₂, CO₂ a iné sa na desorpčnom spektre neprejavili.

Následne bol pozorovaný povrch systému *CeO_x*. Po adsorpcii vody v celkovom množstve asi 120 L bol povrch zahrievaný do teploty 300 °C v prúde plynov H₂O a CO ($p_{H_2O}, p_{CO} = 4 \cdot 10^{-7}$ Pa). Na desorpčných spektrách (nie sú v práci uvedené) nebola pozorovaná desorpcia H₂O, taktiež ani tvorba H₂ alebo CO₂ pri reakcii.

Oxidovaný povrch sa v oboch prípadoch - *AuCeO_x* aj *CeO_x* teda javil ako neaktívny.



Obrázok 5.25: Termodesorpčné spektrum H₂O ($M_r = 18$) od -100 °C do 100 °C po adsorpcii 40 L H₂O na oxidovaný povrch *AuCeO_x*

• Redukovaný povrch

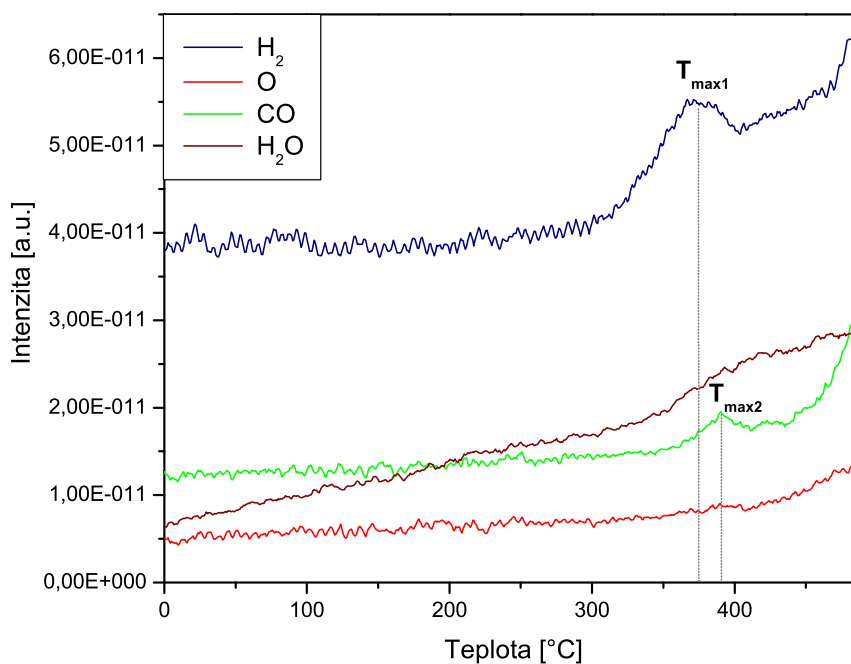
Na redukovanom systéme $AuCeO_x$ bola po adsorpcii vody (20 L, -100°C) vykonaná desorpcia do 500°C , (zmeny píku O 1s na obr. 5.17). Po druhej adsorpcii (80 L, -80°C) nasledovala reakcia H_2O a CO s ohrevom do 500°C (zmeny píku O 1s na obr. 5.18). Termodesorpčné spektrá ani v tomto prípade nevykazovali prítomnosť vody alebo prípadnej reakcie H_2O a CO .

Ako poslednému sa budeme venovať redukovanému systému CeO_x . Boli skúmané dve vzorky:

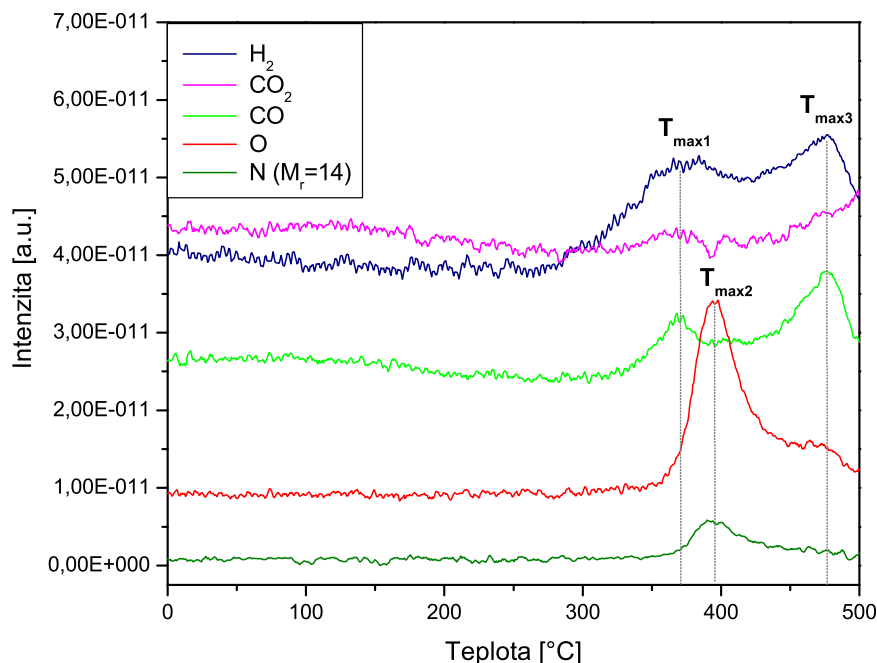
C1 - Na prvej vzorke prebehlo niekoľko cyklov pozostávajúcich z argónového bombardovania, adsorpcie vody (rôzne množstvá - vid' ďalej) pri nízkej teplote (-90 až -100°C) a desorpcie do 500°C . Pri nízkom stupni redukcie systému sa desorpčné spektrum neukázalo. Po niekoľkých cykloch bola zaznamenaná desorpcia H_2O , CO , H_2 zo vzorky po adsorbovanom množstve 0,1 L, ktorá bola následne potvrdená pri veľmi vysokej adsorpcii 60 L H_2O (ozn. C1.1 a C1.2). Experimentami na tejto vzorke boli zistené podmienky pre adsorpciu a následnú desorpciu vody.

C2 - Druhá vzorka bola po skúsenosti zo vzorky C1 vystavená na začiatok bombardovaniu po dobu ≈ 80 minút, čo spôsobilo vysoký stupeň redukcie vzorky (vid' obr. 5.22, kde už vymizne pík pri energii 916,7 eV). Nasledovali adsorpcie vody v niekoľkých krokoch a ohrev opäť na 500°C . Aj v tomto prípade bola pozorovaná desorpcia H_2O , CO , H_2 , O_2 a iných. Týmito prípadmi sa budeme ďalej zaoberať.

Prvú viditeľnú desorpciu sme zaznamenali na redukovanom povrchu CeO_x po veľmi nízkej adsorpcii 0,1 L H_2O (obr. 5.26) (C1.1). Pri teplote $T_m \approx 375^\circ C$ má desorpčné maximum pík vodíka H_2 , pri $T_m \approx 390^\circ C$ sa nachádza CO (viď tabuľka 5.2). Od teploty $\approx 375^\circ C$ začína mierne rásť aj krivka H_2O . Nárast skoro všetkých hmotnostných kriviek tesne pred $500^\circ C$ je spôsobený vysokou teplotou a tento jav bol zaznamenaný u všetkých vzoriek CeO_x pripravených magnetrónovým naprašovaním.



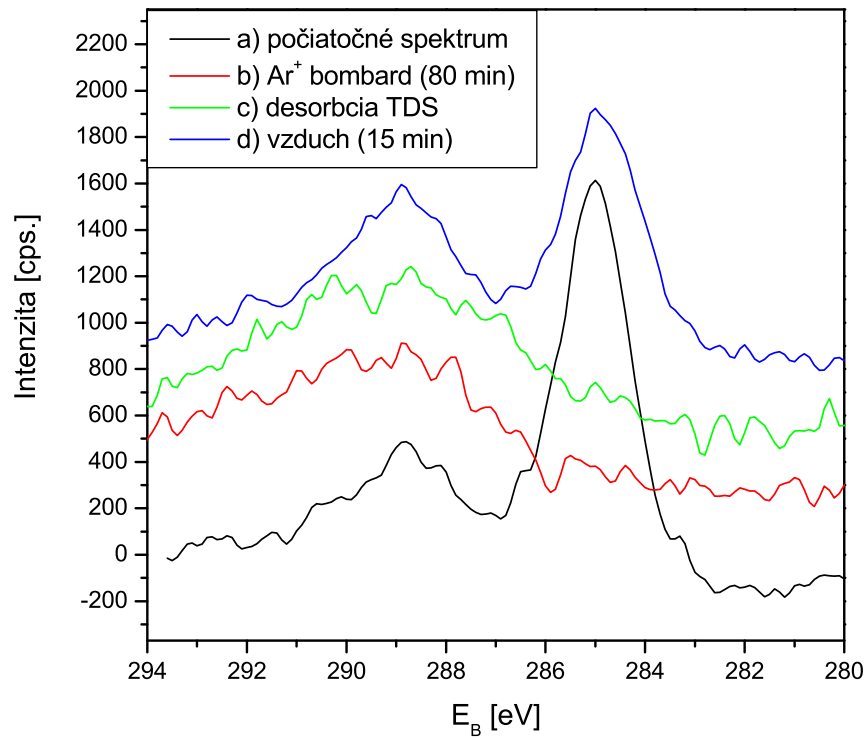
Obrázok 5.26: Termodesorpčné spektrum od teploty $0^\circ C$ až $500^\circ C$ z redukovaného povrchu vzorky CeO_x po adsorpcii 0,1 L H_2O



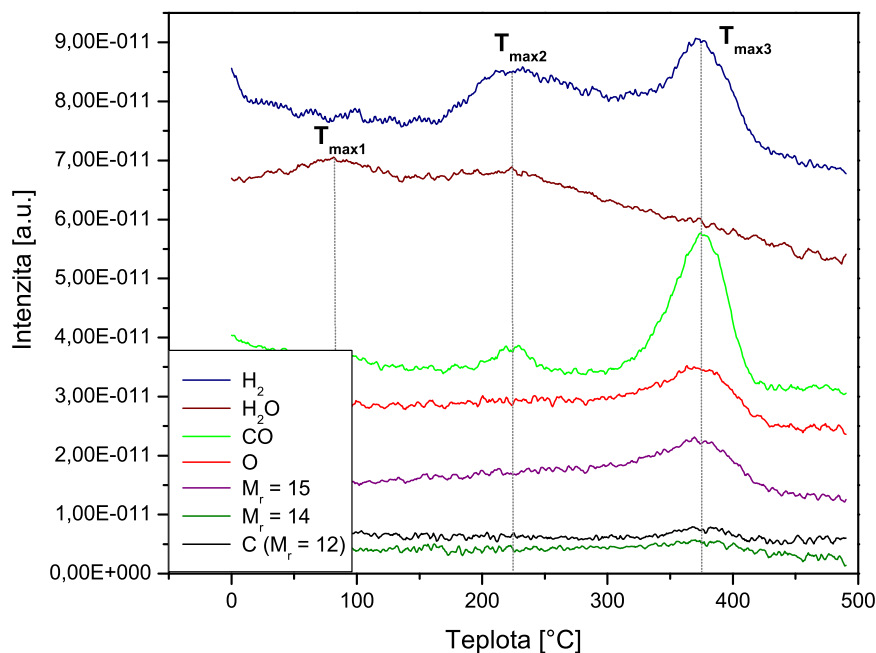
Obrázok 5.27: Termodesorpčné spektrum od teploty 0 °C až 500 °C z redukovaného povrchu vzorky CeO_x po adsorpcii 60 L H_2O

Na obrázku 5.27 vidíme termodesorpčné spektrum zo vzorky CeO_x (C1.2) po adsorpcii 60 L H_2O pri ohreve od 0 °C do 500 °C. Pri teplote ≈ 370 °C pozorujeme desorpčné píky H_2 a CO , pri ≈ 395 °C nasleduje atomárny kyslík O ($M_r = 16$) a krivka prislúchajúca $M_r = 14$ (tabuľka 5.2, uvedená v závere kapitoly, zahŕňa všetky výsledky týkajúce sa experimentov TDS). Ďalej pri teplote ≈ 475 °C vidíme druhé desorpčné stavy H_2 a CO . Ako je vidno z obrázku, väčšie množstvo vody sa prejaví vyššou intenzitou desorpčných pík v spektre.

Získané výsledky vysvetľujeme rozkladom H_2O na redukovanom povrchu CeO_x . V tomto prípade desorpcia vodíka a kyslíka prezrádza, že by mohlo ísť o rozklad vody na povrchu oxidu céru CeO_x . Kyslík z rozkladu vody ďalej pravdepodobne reaguje s uhlíkovými nečistotami z objemu vzorky. Pri vzorke C1.1 sa uvoľnený kyslík pravdepodobne spotrebuje pri tvorbe CO , pri vyššej adsorpcii (C1.2) zaznamenávame okrem CO aj pík na relatívnej molekulovej hmotnosti $M_r = 16$. XPS spektrum $C 1s$ po vložení vzorky do aparatury dokazuje znečistenie uhlíkom (≈ 285 eV), ktorý môže pochádzať z atmosféry pri prenášaní vzorky alebo z prípravy magnetronovým napašovaním. Toto je bombardovaním z povrchu odstránené (obr. 5.28, b)), v objeme však prítomnosť nečistôt nie je vylúčená.



Obrázok 5.28: Spektrum C 1s vzorky CeO_x po procesoch: a)počiatočné spektrum b) redukcia argónovým bombardovaním po dobu 80 minút c) desorpcia do $500\text{ }^\circ\text{C}$ d) expozícia atmosférou po dobu 15 minút

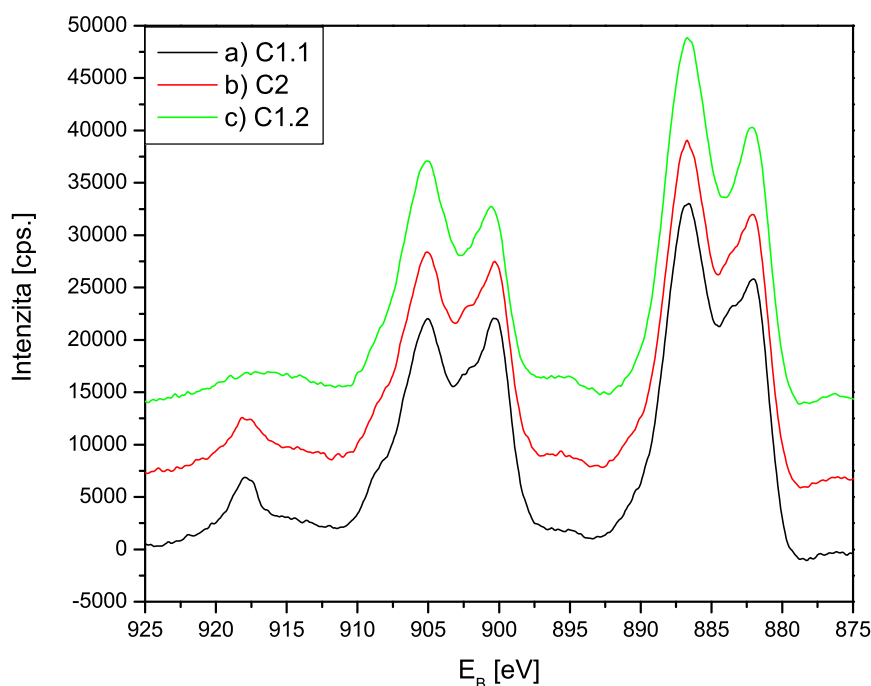


Obrázok 5.29: Termodesorpčné spektrum od teploty 0 °C až 500 °C z redukovaného povrchu vzorky CeO_x po adsorpcii postupne 0,01 L, 0,05 L, 0,5 L a 3 L H_2O

Posledná vzorka (C2) bola výrazne redukovaná (80 minút Ar^+ bombardovania). Na jej povrch bolo adsorbovaných postupne 0,01 L, 0,05 L, 0,5 L a 3 L H_2O pri izbovej teplote. Desorpčné spektrum po poslednej adsorpcii vidíme na obrázku 5.29. Už pri teplote $\approx 90^\circ C$ (tabuľka 5.2) dochádza k slabej desorpcii vody, ktorej druhý stav nasleduje pri $\approx 225^\circ C$. Pri tejto teplote môžeme vidieť súčasne desorpčné maximá vodíka H_2 a CO . Aj v tomto prípade zrejme dochádza k rozkladu vody na H_2 a O . Druhý desorpčný pík CO sa nachádza, podobne ako v prípade C1.2 pri teplote $\approx 375^\circ C$. V prípade vzorky C2 sa k nemu pri tejto teplote pridávajú druhé desorpčné píky H_2 , O a takisto píku s $M_r = 15$ a 14 , ktorých pôvod vysvetľujeme ďalej. Rozdiely od desorpčných spektier C1.1 a C1.2 môžu byť vysvetlené odlišným stavom povrchu - mierou redukcie, počtom ohrevov, ktorý mohol viesť k iným morfológickým efektom ovplyvňujúcim adsorpciu vody na povrchu redukovaných vzoriek CeO_x .

Do posledného spektra sme pridali hmotnostnú krivku pre $M_r = 15$, aby sme mohli bližšie určiť pôvod píku s $M_r = 14$. Pri teplote $\approx 375^\circ C$ sa nachádzajú druhé desorpčné maximá vodíka, oxidu uhoľnatého a desorpčné maximum kyslíka a hmotnostnej krivky pre $M_r = 15$. Porovnali sme intenzity jednotlivých píkov $M_r = 14, 15, 16$ (atomárny kyslík O). 100 % predstavuje intenzita kyslíka, intenzita pre $M_r = 15$ je potom 77,6 % a $M_r = 14$ 16,1 %. Tento pomer podľa [28] zodpovedá prítomnosti CH_4 . Metán môže vzniknúť z nečistôt alebo reakciou na vzorke s vodíkom z rozkladu vody.

Na obrázku 5.30 sa nachádzajú *Ce 3d* spektrá predchádzajúcich vzoriek C1.1, C1.2, C2 po desorpcii. Jednalo sa o redukované vzorky, na ktorých nebola po adsorpcii H₂O pozorovaná oxidácia. V prípadoch C1.1 a C2 došlo k zreteľnej oxidácii po ohreve na 500 °C, čo vidíme z prítomnosti píku *Ce 3d*_{3/2} na energii 916,7 eV. Vzorka C1.2, ktorá prekonala niekoľko adsorpčných cyklov (argónové bombardovanie, adsorpcia vody, desorpcia do 500 °C) však oxidovaná po ohreve do 500 °C nie je. Toto môže byť spôsobené vyčerpaním kyslíka v povrchovej vrstve mnohonásobným argónovým bombardom a následným ohrevom.



Obrázok 5.30: Spektrum *Ce 3d* CeO_x vzoriek po desorpcii na 500 °C: a) po adsorpcii $\approx 0,1$ L H₂O (C1.1-popísané v texte) b) po adsorpcii ≈ 3 L H₂O (C2) c) 60 L H₂O (C1.2)

Z predchádzajúcich výsledkov desorpcie po adsorpcii rôzneho množstva vody na oxidovaný a redukovaný povrch CeO_x a $AuCeO_x$ vyvodíme nasledujúce závery: oxidovaný povrch je neaktívny, voda na ňom neadsorbujú a nedochádza ani k reakcii s CO. Prítomnosť zlata na povrchu tieto vlastnosti nemení.

Viacnásobným argónovým bombardovaním je povrch dostatočne redukovaný a výrazne sa na spektrách *O 1s* prejaví aj adsorpcia H₂O (5.17, 5.18). Redukciou sa na povrchu oxidu céru vytvoria kyslíkové vakancie, ktoré zjavne tvoria aktívne miesta pre adsorpciu vody. Z termodesorpčných spektier (obr. 5.26, 5.27, 5.29) pozorujeme rozklad vody vďaka desorpcii vodíka H₂ a kyslíka O.

		T_{max} [°C]	T_{max} [°C]	E_{des} [kJ/mol]	E_{des} [kJ/mol]
n		1	2	1	2
vzorka C1.1	H ₂	375.5		177.7	
	CO	390.1		183.1	
vzorka C1.2	H ₂	370.1	476.5	177.4	207.7
	CO	370.1	476.5	177.4	207.7
	O	395.8		184.7	
	M _r = 14	395.8		184.7	
vzorka C2	H ₂	224.1	374.2	135.0	177.2
	H ₂ O	80.7	224.1	95.1	135.0
	CO	224.1	374.2	135.0	177.2
	O		374.2		177.2
	M _r = 15		374.2		177.2
	C		374.2		177.2
	M _r = 14		374.2		177.2

Tabuľka 5.2: Hodnoty teplotných maxim a desorpčných energií jednotlivých desorpčných stavov n plynov H₂, CO, O, C a zložky s molekulovými hmotnosťami M_r = 14 a 15 po adsorpcii H₂O na vzorky CeO_x

Kapitola 6

Záver

Diplomová práca bola venovaná tematike heterogénnej katalýzy. Konkrétne sme sa zaoberali katalytickou aktivitou oxidov céru CeO_x a $AuCeO_x$, modifikovaných zlatom. Systémy boli pripravené metódou magnetronového naprašovania, čím vzniká polykryštalický povrch vzoriek. Hlavným cieľom bolo nadviazanie na predchádzajúci výskum týkajúci sa systému $AuCeO_x$, ktorý prebiehal na našej katedre [18]. Úlohou predkladanej práce bolo overiť reaktivitu rovnako pripravených systémov $AuCeO_x$ voči CO oxidácii a tiež WGS reakcii a porovnať ju s reaktivitou vzoriek CeO_x bez pridania kovu.

Výsledky práce v krátkosti zhrnieme:

a) Na vzorkách CeO_x a $AuCeO_x$ bola overená stabilita pri meraní metódou XPS (pri pôsobení röntgenového žiarenia). Vzorky CeO_x sa pri pôsobení žiarenia mierne redukujú, k stabilizácii dochádza po asi 3 hodinách. Systémy $AuCeO_x$, na rozdiel od CeO_x , sa javia pri pôsobení žiarenia ako stabilné.

b) Oba typy systémov je možné vratne oxidovať a redukovať. Oxidácia je možná expozíciou kyslíkom O_2 alebo atmosférickým vzduchom. Posledná spomenutá metóda spôsobí síce výraznejšiu oxidáciu, avšak súčasne dochádza k znečisteniu vzorky na vzduchu, ktoré môžeme overiť na spektre uhlíka $C 1s$. K redukcii dochádza pôsobením ohrevu nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ a taktiež bombardovaním iónmi argónu. Miera oxidácie či redukcie však silne závisí na počiatočnom stave vzoriek CeO_x či $AuCeO_x$.

c) Bola overená prítomnosť stavov zlata Au^0 a Au^{3+} . Stav Au^+ , nachádzajúce sa podľa [18] na rozhraní zlatých nanočastíc a oxidu céru CeO_x nie sme schopní pomocou XPS s energiou fotónov 1486 eV zaznamenať. Z výsledkov je jasné, že kovové zlato Au^0 sa nachádza bližšie k povrchu a oxidované stavy Au^{3+} sú rozptýlené pod povrchom vo väčšej hĺbke. Podľa autorov viacerých článkov, za katalytickú aktivitu zodpovedajú oxidované stavy Au^{3+} . Tieto sú však v našom prípade na povrchu CeO_x málo stabilné. Aby bola zachovaná ich prítomnosť, nie je možné ohrievať vzorky do vyšších teplôt ako $300\text{ }^\circ\text{C}$. Taktiež bombardovanie argónovými iónmi do dobu niekoľkých minút spôsobí výrazný pokles oxidovaných stavov zlata Au^{3+} .

d) Na oxidovaných povrchoch CeO_x a $AuCeO_x$ s prítomnosťou stavov zlata Au^{3+} bola sledovaná adsorpcia H_2O , CO ako aj reakcie H_2O s CO. Na žiadnom zo systémov (oxid céru so zlatom aj bez) nebola pozorovaná adsorpcia vody ani oxidu uhoľnatého. Z ter-

modesorpčných spektier sme tiež nezaznamenali reaktívne správanie voči plynom H_2O a CO . Adsorbovaná voda spôsobuje miernu redukciu vzoriek CeO_x , AuCeO_x pozorovanú na spektrách $\text{Ce } 3d$. Redukčné správanie vody je v súlade s výsledkami z článku [22].

e) Adsorpcia H_2O bola zaznamenaná na redukovaných systémoch CeO_x a AuCeO_x prostredníctvom nárastu zložky patriacej skupinám OH^- v spektre $\text{O } 1s$ kyslíka. Vzorky boli redukované argónovým bombardovaním. Po niekoľkých cykloch skladajúcich sa z bombardovania, adsorpcie vody a desorpcie do teploty 500°C , bolo získané desorpčné spektrum. Z prítomnosti zložiek s relatívnou molekulovou hmotnosťou zodpovedajúcou vodíku H_2 , atomárnemu kyslíku O , CO a ďalším (viď spektrá 5.26, 5.27, 5.29) usudzujeme, že dochádza k rozkladu vody na redukovaných povrchoch systémov CeO_x a AuCeO_x . Prítomnosť CO v spektre je vysvetlená reakciou atomárneho kyslíka z rozkladu vody s nečistotami prítomnými na povrchu vzoriek. Vznik CO_2 a H_2 pri reakciách H_2O a CO (WGS reakcia) neboli potvrdené.

Môžeme uzavrieť, že hlavným faktorom ovplyvňujúcim adsorpciu vody na povrchoch systémov CeO_x a AuCeO_x pripravených metódou magnetronového naprašovania je stav vzorky (oxidovaný, redukovaný). Podpora katalytického správania systémov za prítomnosti zlata nebola potvrdená. Au na povrchu má skôr tendenciu vzorku stabilizovať (viď obr. 5.7) ako podporiť reaktivitu katalytických reakcií. Domnievame sa, že príčinou tohto správania je fakt, že častice zlata na povrchu sú príliš veľké (odhady veľkosti nemohli byť vykonané, pretože nepoznáme morfológiu skúmaného povrchu). V mnohých systémoch zlata s oxidom céru, na ktorých bola potvrdená katalytická aktivita, sa častice zlata vyskytovali v rozmeroch do 5 nm [12, 17].

Literatúra

- [1] P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, Fifth edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [2] M. Boudart: *Concepts in Heterogenous Catalysis*, Topics in Applied Physics, Interactions on Metal Surfaces, Vol. 4, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1975.
- [3] G. A. Somorjai: *Modern Concepts in Surface Science and Heterogenous Catalysis*, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1013-1023.
- [4] H.-J. Freund: *Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics*, Surf. Sci 500 (2002) 271-299.
- [5] W. Xiao, Q. Guo, E. G. Wang: *Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) films*, Chem. Phys. Lett. 368 (2003) 527-531.
- [6] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley: *Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces*, Surf. Sci. 409 (1998) 307-319.
- [7] V. Matolín, J. Libra, I. Matolínová, V. Nehasil: *Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu(111)*, Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 153-155.
- [8] Brigs D., Seah M. P., editori: *Practical Surface Analysis*, Second edition, John Wiley & Sons, Chichester, England 1990.
- [9] M. Haruta, M. Daté: *Advances in the catalysis of Au nanoparticles*, Appl. Catal. A: General 222 (2001) 427-437.
- [10] S. Carrettin, A. Corma, M. Igesias, F. Sánchez: *Stabilization of Au(III) on heterogeneous catalysts and their catalytic similarities with homogenous Au(III) metal organic complexes*, Appl. Catal. A: General 291 (2005) 247-252.
- [11] P. Concepción, S. Carrettin, A. Corma: *Stabilization of cationic gold species on Au/CeO₂ catalysts under working conditions*, Appl. Catal. A: General 307 (2006) 42-45.
- [12] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos: *Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction*, Chem. Eng. J. 93 (2003) 41-53.
- [13] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos: *Activity and stability of low-content gold-cerium oxide catalysts for the water-gas shift reaction*, Appl. Catal. B: Environmental 56 (2005) 57-68.

- [14] S. Y. Liu, S. M. Yang: *Complete oxidation of 2-propanol over gold-based catalysts supported on metal oxides*, Appl. Catal. A: General 334 (2008) 92-99.
- [15] Y. Chen, P. Hu, M.-H. Lee, H. Wang: *Au on (111) and (110) surfaces of CeO₂: A density-functional theory study*, Surf. Sci. 602 (2008) 1736-1741.
- [16] J. A. Rodriguez, X. Wang, P. Liu, W. Wen, J. C. Hanson: *Gold nanoparticles on ceria: importance of O vacancies in the activation of gold*, Topics in Catal. 44 (2007) 1-2
- [17] C. J. Weststrate, A. Resta, R. Westerström, E. Lundgren: *CO Adsorption on a Au/CeO₂ (111) Model Catalyst*, J. Phys. Chem. C (2008) 112, 6900-6906.
- [18] V. Matolín, M. Cabala, I. Matolínová, M. Škoda, J. Libra: *Au⁺ and Au³⁺ ions in CeO₂ rf-sputtered thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 115301 (7pp)
- [19] Ch. Kleint, K.-D. Brzóska: *Základy a metodické problémy desorpční spektrometrie*, Československý časopis pro fyziku [Sekce A] 25 (1975) 345-364.
- [20] P. A. Redhead: *Thermal desorption of gases*, Vacuum 12 (1962) 203.
- [21] J. P. Holgado, G. Munuera, J. P. Espinós, A. R. González-Elipé: *XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers*, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 164-171.
- [22] M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard: *Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO₂(111)*, Surf. Sci. 526 (2003) 1-18.
- [23] Lj. Kundakovič, D. R. Mullins, S. H. Overbury: *Adsorption and reduction of H₂O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO_x(111) surfaces*, Surf. Sci. 457 (2000) 51-62.
- [24] V. Matolín, L. Sedláček, I. Matolínová, F. Šutara, T. Skála, B. Šmíd: *Photoemission Spectroscopy Study of Cu/CeO₂ Systems: Cu/CeO₂ Nanosized Catalyst and CeO₂(111)/Cu(111) Inverse Model Catalyst*, J. Phys. Chem. C (2008) 112, 3751-3758.
- [25] M. Hoang, A. E. Hughes, T. W. Turney: *An XPS study of Ru-promotion for Co/CeO₂ Fischer-Tropsch catalysts*, Appl. Surf. Sci. 72 (1993) 55.
- [26] E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, A. Aboukais: *Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study*, Chem. Mater. 5 (1993) 793.
- [27] E. Papparazzo: *XPS studies of damage induced by X-ray irradiation on CeO₂ surfaces*, Surf. Sci. Lett. 234 (1990) L253-L258
- [28] *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*, BALZERS - manuál ku kvadrupólu firmy BALZERS.