

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Miroslav Kettner

Studium interakce molekul plynů s aktivními povrchy

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2011

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především svému vedoucímu práce doc. RNDr. Václavu Nehasilovi, Dr. za jeho cenné rady, ochotu a obětavost, ať už během měření, či až v průběhu zpracovávání dat. Dále bych rád poděkoval Mgr. Kláře Ševčíkové a Mgr. Tatianě Zahoranové za pomoc s měřeními a trpělivost při zodpovídání mých všetečných dotazů ohledně aparatury či programů použitých ke zpracování výsledků. Za přípravu vzorků bych rád poděkoval Ing. Pavlu Ctiborovi, PhD. z Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd České republiky.

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

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

V Praze dne 26. května 2011

Miroslav Kettner

Název práce: Studium interakce molekul plynů s aktivními povrchy
Autor: Miroslav Kettner
Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: V této práci byla zkoumána vhodnost použití systému rhodia deponovaného na podložce plazmaticky napařeného TiO₂ pro katalytickou reakci. Metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie byla nejprve ověřena teplotní stabilita TiO₂ plazmově napařeného na hliníkové destičce. Poté bylo na podložku napařeno rhodium a byla zjištěna teplotní stabilita celého systému Rh/TiO₂. Dále byla metodami termodesorpční spektroskopie a metodou molekulárních svazků zkoumána adsorpce a desorpce CO, a reakce CO s kyslíkem. Dle předpokladů bylo ověřeno, že systém Rh/TiO₂ přestává adsorbovat CO po ohřevu nad 620 K, taktéž reakce CO s kyslíkem probíhá s výrazně nižší intenzitou po ohřevu nad 620 K. Po kalibraci na rhodiové destičce vyplynulo, že intenzita, s jakou vzniká CO₂ na Rh/TiO₂ je přibližně 4x nižší než intenzita na čistém rhodiu. Jako nejvýraznější problém se však jeví samovolná pasivace systému vůči adsorpci a desorpci. Proto byl systém vyhodnocen jako nevhodný pro další výzkum.

Klíčová slova: Rhodium, TiO₂, adsorpce a desorpce CO, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, termodesorpční spektroskopie

Title: Study of gas molecule – surface interaction
Author: Miroslav Kettner
Department: Department of surface and plasma science
Supervisor: doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Department of surface and plasma science

Abstract: In this work, we examined the suitability of rhodium deposited on a plasma sprayed substrate of titanium dioxide for catalysis reactions. With X-ray photoelectron spectroscopy method, the thermal stability of TiO₂ prepared with plasma spray technology on aluminum plate was tested at first. Then, rhodium was evaporated on substrate and thermal stability of the whole system Rh/TiO₂ was determined. Further methods of thermal desorption spectroscopy and molecular beam were used to study adsorption and desorption of CO and reaction of CO with oxygen. It was verified that the system Rh/TiO₂ ceases to adsorb CO after heating above 620 K, also the CO reaction with oxygen exhibits considerably lower intensity after heating above 620 K. After calibrating on rhodium plate, it was determined that the intensity of CO₂ creation on Rh/TiO₂ is four times lower than intensity on the rhodium plate. Unprompted adsorption and desorption passivation of the system, however, seems to be the most significant problem. Therefore, the system was assessed as unsuitable for further research.

Keywords: Rh, TiO₂, CO adsorption and desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, thermal desorption spectroscopy.

Obsah

Předmluva	1
Kapitola 1 – Úvod	3
1.1 Úvod do problematiky	3
1.2 Současný stav poznání	4
1.3 Cíle práce	5
Kapitola 2 – Metody měření	6
2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	6
2.2 Termodesorpční spektroskopie (TDS)	9
2.3 Metoda molekulárních svazků	10
Kapitola 3 – Experiment	12
3.1 Příprava vzorků	12
3.2 Aparatura	12
3.3 Popis experimentu	14
Kapitola 4 – Výsledky a diskuze	17
4.1 Teplotní stabilita	17
4.2 Napařování rhodia	19
4.3 Adsorpce a desorpce CO	20
4.4 Reakce CO s molekulami O ₂	26
Závěr	28
Použité zdroje	30

Předmluva

V dnešní době se čím dál tím víc zvyšují nároky na čistotu životního prostředí a ekologičnost provozu automobilů, elektráren, spaloven a dalších zařízení, sloužících k zajištění našeho blahobytu. Nutnost čistit odpadní produkty těchto zařízení se projevila již dávno v minulosti. Postupně však nároky stoupají, a ruku v ruce s tím musí jít i vývoj nových technologií pro čištění spalin.

V odpadních plynech nám vadí především CO, NO_x, SO_x či H_xC_y. První jmenovaný – oxid uhelnatý – nám při vyšších koncentracích blokuje přenášení kyslíku v krvi, jelikož se váže na hemoglobin pevněji než kyslík. Druhé jsou oxidy dusíku, které nám při vyšších koncentracích poleptají plíce či sliznice, NO₂ navíc v atmosféře tvoří kyselinu dusičnou a přispívá tak ke kyselým dešťům. Třetí jsou oxidy síry, které jsou hlavním producentem kyselých dešťů. V atmosféře totiž reagují s vodou za vzniku sirných kyselin. Čtvrté jsou nedokonale spálené uhlovodíky, které mohou dráždit pokožku a sliznice, a také vytvářet smog.

Je tedy zřejmé, že je žádoucí se těchto škodlivin zbavit. K tomuto účelu se do automobilů montují katalyzátory, v uhelných elektrárnách a spalovnách pak spalování musí probíhat za dostatečného přísunu vzduchu a za správné teploty, čímž se produkce těchto plynů omezí. Na výstupu se pak spaliny dále chemicky čistí.

Zaměříme se nyní na automobilový průmysl. Automobily, přestože jednotlivě jsou zanedbatelnými producenty emisí, se při svém počtu stovek milionů na světě rázem zařadí mezi významné znečišťovatele. Pokud navíc uvážíme, že jejich počet se stále zvyšuje, a s rostoucím hospodářským růstem především rozvojových zemí se bude zvyšovat i nadále, dojdeme k závěru, že je nutné jejich výfukové plyny čistit. Snaha o snížení emisí u automobilů se datuje již do 80. let minulého století.

K detoxikaci výfukových plynů se používají přechodné kovy a to především vzácné. Využívá se jich ke katalýze chemických reakcí v plynech spalin, kde zastávají funkci katalyzátorů. Katalyzátory jsou látky, které ačkoliv samy nevstupují do reakce, zrychlují a zintenzivňují její průběh, jelikož chemické látky využijí povrch katalyzátoru k adsorpci na něm, k disociaci na menší části (atomy), jež spolu recombují, a nakonec k desorpci nově vzniklé sloučeniny.

Jako nejúčinnější kovy se ukázaly platina, rhodium a paladium. Ty se však řadí mezi nejdražší kovy. Kilogram rhodia stojí kolem 1,25 miliónu korun (cena na New

Yorské burze 15. 4. 2011 činila 2300 \$ za trojskou unci = 0,031 kg [1]). Cena platiny je přibližně 1 milion korun za kilogram a cena paladia je přibližně 400 tisíc za kilogram. Je tedy zjevné, že je nutné hledat nejlevnější varianty, které spojují co nejvyšší účinnost s co nejmenším množstvím aktivního materiálu.

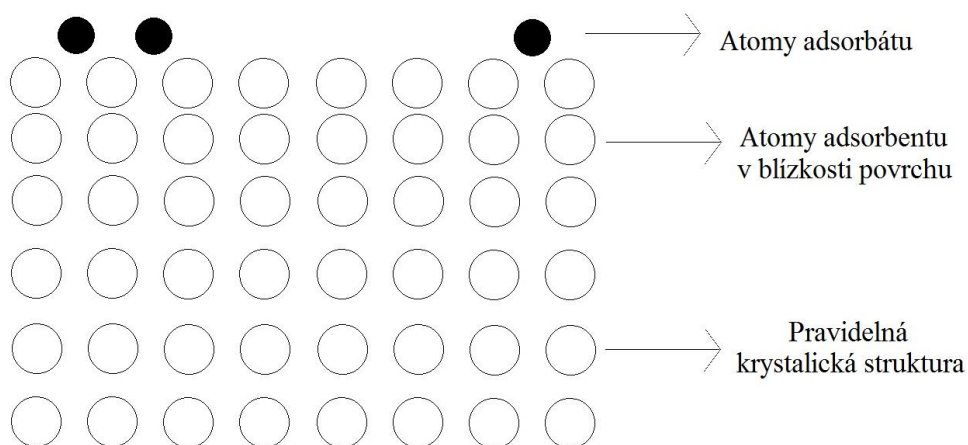
Jedním ze způsobů snížení nákladů je využití tzv. aktivních katalyzátorů, tedy takových, kde podložka ovlivňuje reaktivitu kovu deponovaného na ní v tenké vrstvě. Napařením malého množství reaktantu na vhodnou podložku lze tedy teoreticky posílit katalytické vlastnosti kovu či případně vytvořit specifický katalyzátor vhodný ke katalýze pouze určité složky zplodin.

V této práci se budu zabývat systémem rhodia deponovaného na TiO_2 podložce, která byla připravena metodou plazmového napařování v Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd České republiky (ÚFP AV ČR).

Kapitola 1 – Úvod

1.1 Úvod do problematiky

Povrch můžeme chápat jako poruchu pravidelné krystalové struktury. Zatímco uvnitř struktury se vyskytují vzájemné vazby krystalové mříže do všech stran v závislosti na krystalové soustavě, na povrchu vazby do jedné ze stran chybí. Vlivem toho se pozmění meziatomové vzdálenosti v několika vrstvách od povrchu (tzv. relaxace – viz Obrázek 1). Díky tomu se mohou na povrchu taktéž změnit vlastnosti zkoumané látky.



Obrázek 1: Povrch látky

Každý povrch, který se nachází za pokojové teploty v normální atmosféře (cca 10^5 Pa), je pokrytý vrstvičkou adsorbátu, tedy vrstvičkou molekul plynů, které jsou vázány k povrchu. Tato vrstva může mít různou tloušťku v závislosti na materiálu, na kterém je navázána, řádově se však jedná o jednotky monovrstev (ML). V ideálním případě se uvažuje tloušťka adsorbátu 1 ML.

Zkoumání adsorpce a desorpce je nutné provádět za podmínek ultravysokého vakua (UHV). Tlak v oboru UHV se pohybuje od 10^{-6} do 10^{-10} Pa. Za těchto podmínek je už pohyb molekul v aparatuře přímočarý a převládají srážky se stěnami aparatury nad vzájemnými srážkami molekul. Převládající plyn v aparatuře je vodík, tedy plyn, který se vyskytuje prakticky ve všech materiálech používaných ke stavbě aparatury, a zbavit se ho je tedy prakticky nemožné. Vodík v aparatuře se však stává

výhodou, jelikož se na mnohé vzorky neadsorbují a pouze difundují do povrchu. Doba tvorby monovrstvy se v UHV podmínkách (při ulpění všech dopadnuvších molekul) pohybuje od 10^3 do 10^7 s, což je dostatek času k provedení experimentů, při kterých potřebujeme čistý vzorek (bez adsorbátu), jelikož převážná část dopadajících atomů je tvořena právě neadsorbujícím vodíkem.

Jelikož vzorky se do aparatury vkládají z prostředí s atmosférickým tlakem, jsou všechny pokryty adsorbátem. Nečistoty z povrchu mohou (například při kontaktu se vzorkem) částečně proniknout i do objemu vzorku, proto je potřeba se vzorky pracovat tak, aby nedošlo k jejich kontaminaci přímým kontaktem se zdrojem znečištění (například s pokožkou). Po vložení do aparatury je třeba před dalším zkoumáním vzorek nejprve očistit. To se provádí různými metodami. Nejběžnější z nich jsou ohřev, bombard vzorku molekulami inertního plynu (nejčastěji Ar) nebo chemické odreagování nečistot (ohřev v kyslíku).

1.2 Současný stav poznání

Rhodium jako jeden z hlavních katalytických kovů zprostředkovává především redukci NO_x za vzniku molekul N_2 a dále oxidaci CO za vzniku CO_2 . Samotný proces katalýzy (pod pojmem katalýza bude v celé této práci myšlena heterogenní katalýza) lze rozdělit do několika částí: 1. adsorpce plynu na povrchu katalyzátoru, 2. disociace na jednotlivé atomy, 3. rekombinace do nové sloučeniny, 4. desorpce. Z těchto jednotlivých kroků lze relativně dobře sledovat systém pouze v bodech 1 a 4 například metodou termodesorpční spektroskopie (TDS) – viz kapitola 2.2 Termodesorpční spektroskopie.

Systém Rh/TiO₂ byl v minulosti docela intenzivně zkoumán [2], [3], [4]. Systém by měl vykazovat charakteristický „SMSI“ (Strong metal support interaction) efekt, jehož nejpodstatnější vlastností (vzhledem k zaměření na reakci kyslíku s oxidem uhelnatým na povrchu vzorku) by mělo být překrývání depozitu oxidy materiálu podložky, při ohřevu nad jistou teplotu (enkapsulace).

Změna velikosti částic probíhá jejich sléváním (koalescence) za zvýšené teploty [5]. Povrch takto slitých částic je menší a poskytuje méně adsorpčních pozic. Některé reakce pak mohou probíhat výhradně na hranách krystalu, případně na hraně mezi deponovaným kovem a podložkou. Tyto procesy budou též slitím rhodia do větších clusterů (souvislých „ostrůvků“) negativně ovlivněny. Z [6] vyplývá, že velikost Rh clusterů, vzniknuvších na povrchu při napařování, souvisí s množstvím napařované-

ho materiálu (pokrytím povrchu substrátu), ale i s teplotou substrátu. Další důležitý poznatek je, že enkapsulace je silně závislá na teplotě (při vyšších teplotách probíhá výrazně rychleji, teplotu cca 620 K, nad níž se projeví podstatné snížení adsorpčních schopností povrchu, označujeme jako kritickou), ovšem je patrná i při nižších teplotách při ponechání vzorku delší dobu za „nadkritické“ teploty.

Po enkapsulaci rhodia by měl dle [3], [7], [8] systém dramaticky snížit svou adsorpční kapacitu pro CO. Z toho lze soudit, že v důsledku úbytku disociačních pozic bude s nižší intenzitou probíhat i reakce s kyslíkem. Je třeba ovšem mít na paměti odlišnost vzorků z uvedených prací, kdy byly použity oxidované Ti folie či monokrystaly TiO₂, zatímco náš vzorek je připraven z prášku plazmovým napařením (více v části Příprava vzorku).

1.3 Cíle práce

Rhodium deponované na polykrystalickém oxidu titaničitém představuje systém, který je blíže reálnému použití v průmyslové aplikaci, na rozdíl od orientovaného monokrystalického TiO₂, používaného ve výše zmíněných pracích. Proto byl systém zkoumán, abychom ověřili, zda tato podložka může být zajímavá pro reálné katalyzátory.

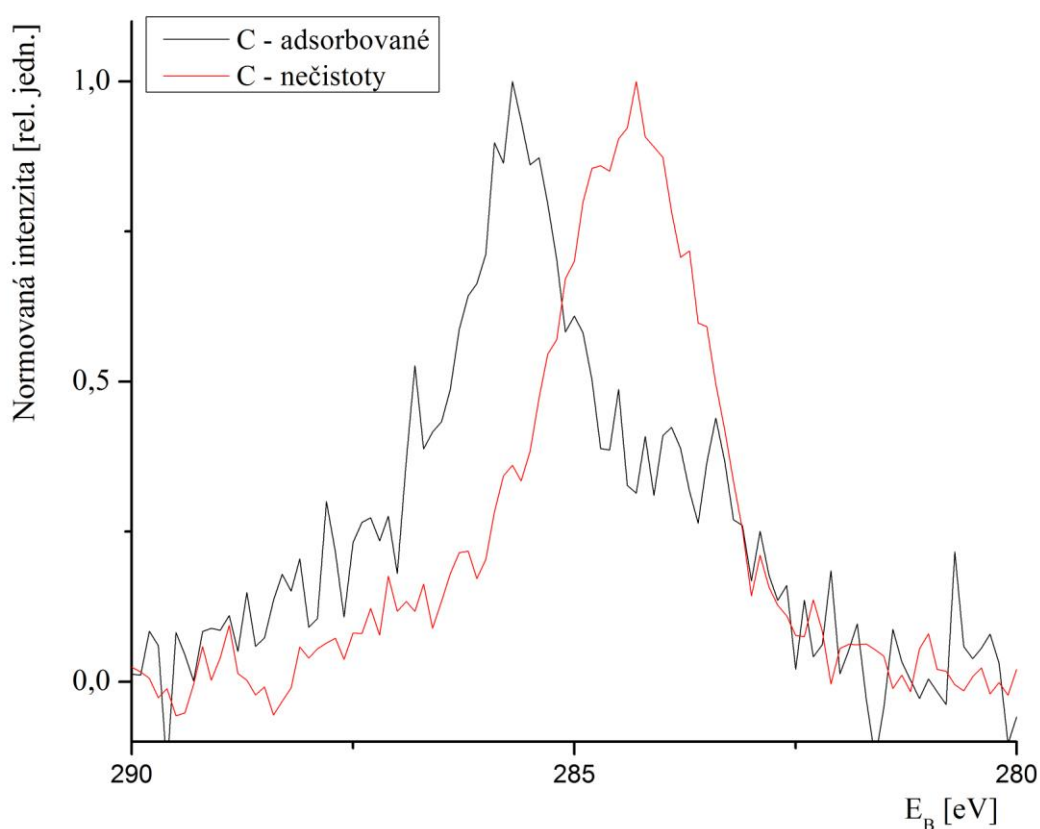
Předmětem zkoumání byla adsorpce CO na povrchu vzorku a její souvislost s SMSI efektem. Adsorpce, jakožto první krok katalytické reakce, je ukazatelem možné katalytické schopnosti vzorku. Ověření předpokladů přinesla přímá reakce CO s O₂ na povrchu vzorku za použití metody molekulárních svazků (MB). Ta vhodně doplnila výsledky adsorpce CO, a opět se touto procedurou posouváme blíže k výzkumu, jehož výsledky by mohly předpovídat vhodnost k praktickému využití systému v katalyzátoru automobilu.

Výsledky TDS a MB (ať už se jednalo o adsorpce a desorpce CO či reakci s kyslíkem) byly srovnány s obdobnými výsledky, které jsme získali na Rh fólii, kde předpokládáme určitý počet adsorpčních pozic, a proto můžeme intenzitu měřenou na našem systému kvantifikovat.

Kapitola 2 – Metody měření

2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

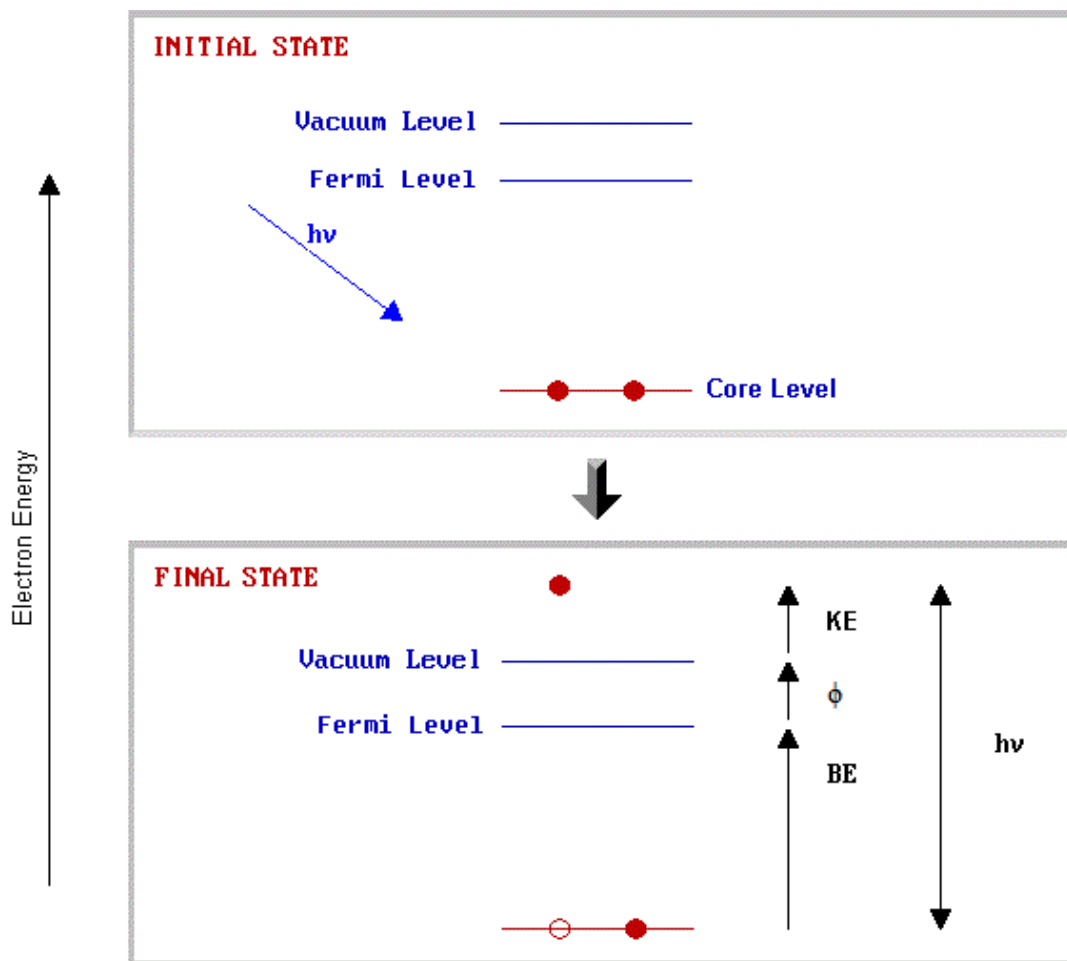
Metoda je také zvaná jako elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA). Používá se ke zjišťování chemického složení (kvalitativní analýza vyjma H a He) materiálu v prvních několika atomárních vrstvách (hloubka jednotky nanometrů [9]). Metoda je citlivá též na chemický stav povrchu, resp. na chemický stav systému. Tudiž lze s různou citlivostí pozorovat i změnu chemického složení povrchu nebo navázání vazeb v prvcích zkoumaného vzorku (viz Obrázek 2). Kvantitativní



Obrázek 2: Citlivost metody XPS na chemický stav systému – rozdíl v poloze peaku běžných nečistot a adsorbovaných molekul CO

analýza je sice možná, nicméně je složitá kvůli proměnlivé citlivosti metody na různé prvky. Metoda je však schopna spolehlivě detekovat jednotlivé složky již od atomární koncentrace 0,1%. Velikost měřené oblasti se prakticky rovná naší možnosti fokusovat rentgenový svazek na danou část vzorku, a pohybuje se přibližně od stovek mikrometrů čtverečných do jednotek milimetrů čtverečných, proto se metoda příliš

nehodí ke skenování povrchu. K činnosti metody potřebujeme tlak v oboru UHV, což brání jejímu masovějšímu rozšíření v průmyslových aplikacích.



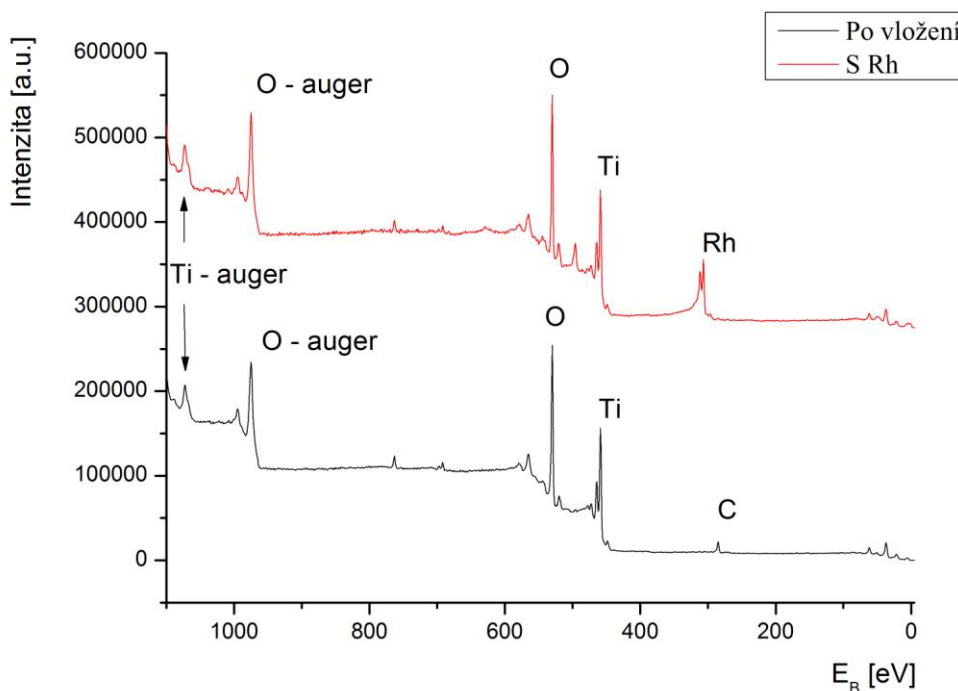
Obrázek 3: Fotoemise elektronu

Jako rentgenového zdroje se využívá charakteristického záření anod (nejčastěji Al K_{α} – 1486,6 eV, Mg K_{α} – 1253,6 eV). Záření je dále odfiltrováno od brzdného Rentgenova záření a nasměrováno na vzorek. V povrchových atomech vzorku potom díky dostatečné energii foton excituje elektron z některé z vnitřních hladin. Ten pak může emitovat z povrchu vzorku do vakua. Energetickou bilanci, viz Obrázek 3, lze zapsat pomocí rovnice:

$$E_{h\nu} = E_K + E_B + E_{\phi} \quad (1)$$

kde $E_{h\nu}$ je energie fotonu Rentgenova záření, E_K je kinetická energie elektronu po emisi ze vzorku do vakua, E_B je vazebná energie elektronu vzhledem k Fermiho hladině či chemickému potenciálu vzorku a E_{ϕ} je tzv. výstupní práce analyzátoru – tedy

poslední části analyzátoru směrem ke vzorku. Vedle fotoelektronů dochází i k emisi jiných elektronů, například Augerových. Ty vznikají tak, že je emitován elektron z některé z vnitřních elektronových hladin atomu, kde je potom díra. Ta je rychle zaplněna přeskokem elektronu z některé z vyšších hladin. Energie přeskočku je potom využita k emisi dalšího (Augerova) elektronu opět z nějaké vyšší hladiny.



Obrázek 4: XPS spektrum vzorku TiO₂ po vložení do aparatury a po depozici 3Å Rh

Některé elektrony emitované ze vzorku potom vletí do hemisférického analyzátoru. Ten je tvořen vstupní optikou s brzdící mřížkou a dvěma elektrodami do tvaru polokoule, na které je přivedeno napětí, jež zakřivuje dráhu letu elektronů. Celým analyzátozem prolétnou pouze elektrony s vybranou energií, které jsou na konci své dráhy zesíleny elektronovým násobičem. Přednastavením napětí na mřížce a elektrodách a následným zachycením elektronů a zesílením elektrických impulzů z prolétuvších elektronů dostáváme požadovaný signál pro dané nastavené napětí. Změnou napětí pak dostaneme celé spektrum (viz Obrázek 4).

2.2 Termodesorpční spektroskopie (TDS)

Termodesorpční spektroskopie je metoda využívající proces teplotně stimulované desorpce plynů ze zkoumaného vzorku. Parciální tlaky plynů desorbujících z povrchu se potom měří například kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (QMS) používaným v naší aparatuře, či průletovým „time of flight“ (TOF) hmotnostním spektrometrem.

Pokud chceme zkoumat desorpce z povrchu, pak se nejprve na očištěný zkoumaný vzorek pustí proud známého plynu (metoda MB). Poté se proud plynu uzavře a vzorek se ohřívá podle rovnice:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (2)$$

kde T je teplota, T_0 je počáteční teplota, β [K/s] je koeficient ohřevu a t je čas od počátku ohřevu. Přitom se měří parciální tlaky plynů desorbujících z povrchu. Výslednou křivku lze dále analyzovat a zjistit počet a obsazení jednotlivých desorpčních stavů, jejich aktivační energii E [kJ/mol] a řád desorpce n . Více například v [10].

Uvažujme ustálený stav systému, kdy na saturovaný vzorek (vzorek se zaplněnými všemi adsorpčními pozicemi za dané teploty a tlaku) pouštíme známý plyn rychlostí L [molekul/s]. Systém je zároveň čerpán konstantní čerpací rychlostí S [l/s]. Potom platí:

$$L = KSp_{eq} \quad (3)$$

kde p_{eq} je tlak v rovnováze (vzorek plně saturován) a $K = 3,27 \cdot 10^{19}$ molekul \cdot torr $^{-1} \cdot$ l $^{-1}$ je konstanta vyplývající ze stavové rovnice při tlaku 1 torr a teplotě 295 K.

Pro výpočet desorpce předpokládejme, že se na vzorku nevyskytuje žádná readsorpce (zpětná adsorpce již jednou desorbované molekuly z povrchu). Což je dobrý předpoklad, pokud si uvědomíme, že molekuly plynu při adsorpci nejprve obsazují místa s nejvyšší aktivační energií (váží se přednostně v místech, kde jsou nejsilněji vázány k povrchu). Při desorpci naopak jako první desorbují molekuly s nejnižší aktivační energií. Pro jistou teplotu tedy platí:

$$AN t + L = KSp + KV \frac{dp}{dt} \quad (4)$$

kde A [cm^2] je povrch vzorku, $N(t)$ [$\text{molekul}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] je desorpční rychlost, p je okamžitý tlak v aparatuře a V [l] je objem vakuového systému.

Kombinací rovnic (3) a (4) a položením $p^* = p - p_{\text{eq}}$ dostaneme:

$$\frac{dp^*}{dt} + \frac{p^*}{\tau} = aN(t) \quad (5)$$

při $a = A/KV$ a $\tau = V/S$, kde τ je charakteristický čerpací čas. Pro velkou čerpací rychlost ($\tau \rightarrow 0$), jaká je pro UHV aparatury charakteristická, platí potom vztah:

$$p^* = a\tau N(t) \quad (6)$$

Pro desorpční rychlost z povrchu o jednotkové ploše platí tzv. Polanayi – Wignerova rovnice:

$$N t = -\frac{d\sigma}{dt} = v_n \sigma^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

kde σ [$\text{molekul}/\text{cm}^2$] je pokrytí povrchu a v je předexponenciální faktor desorpce a R molární plynová konstanta. Rovnice (7) se dále řeší tak, aby se našla aktivační energie E při teplotě T_p , při které je desorpční rychlost nejvyšší. Při ohřevu vzorku dle rovnice (2) a pro řád desorpce $n = 1$ nakonec dostaneme:

$$E = RT_p \left(\ln \frac{v_1 T_p}{\beta} - 3,64 \right) \quad (8)$$

Redhead [10] dále uvádí, že pro $10^{13} > v_1/\beta > 10^8$ je vztah (8) platný s odchylkou 1,5%.

2.3 Metoda molekulárních svazků

Tato metoda spočívá v kontrolovaném vpouštění plynů na očištěný vzorek a měření intenzity zpětně odraženého plynu v hmotnostním spektrometru. Při měření nejprve nastavíme intenzitu napouštěného plynu na referenčním vzorku s inertním povrchem, např. safírovém vzorku, který neadsorbuje. Následně přesuneme refe-

renění vzorek pryč tak, aby proud plynu směřoval volně do aparatury, než se ve spektru objeví pokles intenzity měřeného signálu. Pak vložíme plynu do cesty měřený vzorek, jehož adsorpci chceme pozorovat. Na vzorek potom pouštíme stanovené množství plynu, či necháme plyn téct do saturace vzorku, viz Obrázek 13 – na počátku reakčního spektra je patrné postupné nastavování plynů. Při volbě druhé možnosti (saturační expozice) potom můžeme odečítat relativní koeficient ulpění S_{rel} :

$$S_{rel} = \frac{I_{max} - I(t)}{I_{max}} \quad (9)$$

kde I_{max} je potom proud plynu při saturovaném vzorku, $I(t)$ je proud plynu měřený v čase t a $I_{max} - I(t)$ je tedy proud plynu adsorbovaný vzorkem v čase t . Dále můžeme spočítat relativní koeficient zaplnění Q_{rel} . Pokud uvážíme, že:

$$N_{max} \approx \int_0^{\infty} (I_{max} - I(t)) dt \quad (10)$$

a

$$N_{ads}(t) \approx \int_0^t (I_{max} - I(t)) dt \quad (11)$$

kde N_{max} je maximální množství adsorpčních pozic a $N_{ads}(t)$ je počet zaplněných adsorpčních pozic v čase t . Potom platí:

$$Q_{rel} = \frac{N_{ads}(t)}{N_{max}} \quad (12)$$

Kapitola 3 – Experiment

3.1 Příprava vzorků

Jako podložky pro přípravu vrstev TiO_2 byl použit hliníkový plíšek, který byl rozstříhán na jednotlivé vzorky velikosti 1 cm x 1 cm. Ty byly přebroušeny smirkovým papírem a následně vyleštěny diamantovými pastami. Poté byly vzorky vyleptány ve směsi kynalbritu (78% H_3PO_4 , 11% HNO_3 , 11% H_2SO_4 se ohřeje na 95-100°C, 2-3 min se nechají vzorky ve směsi vyleptat a následně se zneutralizují v destilované vodě a na 15 s v cca 35% HNO_3 . Potom se ještě jednou propláchnou v destilované vodě a usuší.). Takto vyleštěné vzorky by měly mít po interakci s atmosférickým kyslíkem na povrchu přibližně 20 nm tlustou vrstvu Al_2O_3 . Následně byly vzorky připevněny na „držák“ (duralovou destičku) tak, aby mohly být plazmově popařeny v ÚFP AV ČR, kam byly následně odeslány.

V ÚFP AV ČR byly vzorky plazmově popařeny vrstvou TiO_2 na vodou stabilizovaném plazmovém dělu (WSP[®]). Injektovaným práškem do plazmového proudu byl Altair s velikostí zrn 45-75 μm . Nástřik byl proveden na přístroji Plasmatron WSP 500 při výkonu 150 kW a parametrech FD (feeding distance) 95mm, SD (spraying distance) 400mm. Více o plazmovém napařování lze nalézt v [11]. Vrstva TiO_2 po napaření dokonale překrývala původní podložku (Al plech), byla relativně hrubá s výškou nerovností až cca 0,1 mm.

V experimentální aparatuře (viz níže) bylo potom po očištění vzorku na TiO_2 napařeno rhodium vypařovadlem MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source).

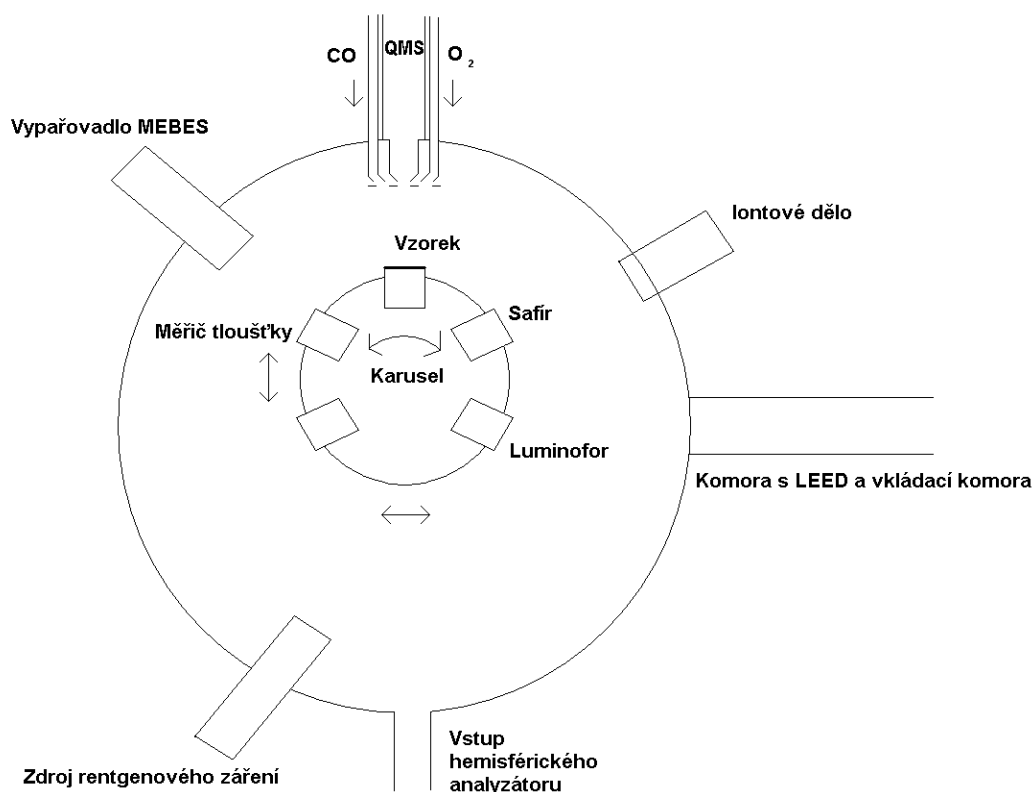
3.2 Aparatura

Měření probíhala na UHV aparatuře při běžných pracovních tlacích v řádu 10^{-7} Pa. Aparatura, viz Obrázek 5, je čerpána iontovou titanovou vývěvou doplněnou o titanovou sublimační vývěvu. Po straně je k hlavní komoře aparatury připojena komora s metodou LEED (Low Energy Electron Diffraction) a komora pro vkládání vzorků čerpaná olejovou rotační a turbomolekulární vývěvou. Ta slouží k rychlému vkládání vzorků bez nutnosti narušení podmínek UHV.

Metoda LEED se využívá k zobrazení reciproké mříže u orientovaných vzorků (monokrystalů s definovanou rovinou povrchu Millerovými indexy). Lze s ní pozoro-

rovat jak povrch vzorku, tak navázaný adsorbát. Pro polykrystalické vzorky, jako v případě plazmově napařeného oxidu titaničitého, je tato metoda nepoužitelná.

Hlavní komora je dále vybavena iontovým dělem, které se využívá k očištění vzorků. Jako pracovní plyn slouží argon. Ten se ionizuje a je urychlen napětím 1 kV na vzorek, kde nárazem odmrští část atomů adsorbátu a povrchu vzorku. Poloha karuselu pro iontový bombard se nastavuje dle luminoforu, který při bombardu světélkuje (pootočením karuselu o 120° se potom nastaví do stejné polohy vzorek).



Obrázek 5: Schéma aparatury

Pro napaření Rh vrstvy slouží vypařovadlo MEBES. V něm je konec rhodiového drátu ohříván emisí elektronů ze žhavené katody. Na konci dochází k sublimaci rhodia a jeho výparu směrem ke vzorku. Vypařovadlo je směrem ke vzorku opatřeno otočným stínítkem, díky kterému je možné napařování ve vhodnou chvíli přerušit. Pro změření rychlosti vypařování je na karuselu instalován měřič tloušťky napařené vrstvy, který funguje na principu měření vlastních kmitů krystalu, které se mění s množstvím napařené materiálu.

Z měřících metod je v hlavní aparatuře systém XPS. Vzorek se při měření natočí kolmo na vstup hemisférického analyzátoru. Vysouvatelný duální Al/Mg rentgenový

zdroj je umístěn tak, aby při vysunutí svítil na vzorek z co nejbližší vzdálenosti. Více viz kapitola 2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie.

K metodám TDS a MB slouží kvadrupólový hmotnostní spektrometr Leybold Inficon a dvě tenké trubičky přívodu plynů. V QMS je zaznamenáván parciální tlak jednotlivých složek plynu tekoucího do ústí spektrometru v závislosti na jejich hmotnosti. Vstupní plyn je ionizován a poté napětím na čtyřech přesně tvarovaných tyčích se určí hmotnost složky přicházejícího plynu, která dopadne do spektrometru a vyvolá elektrický signál úměrný množství vstupujícího plynu. Jelikož parciální změřený tlak je úměrný parciálnímu tlaku desorbujícího plynu z celého vzorku, lze po kalibraci použít přímo změřené křivky ke zjištění desorpce. Při měření desorpce je vzorek velice blízko od vstupu spektrometru, takže je zaznamenáván prakticky jen plyn desorbující z povrchu vzorku. Při měření adsorpce (metoda MB) je ke vzorku přiveden proud plynu o nízkém tlaku, který se nechá interagovat s povrchem. Jelikož je plyn směřovaný na vzorek, lze pro přepočítání napouštěného množství odečítat nárůst tlaku ve vakuové komoře. Dle [12] je expozice 1L (1L = 1 Langmuir odpovídá parciálnímu tlaku $1 \cdot 10^{-6}$ torr po dobu 1 s) dosaženo při tlaku adsorbovaného plynu $3 \cdot 10^{-9}$ torr při expozici 100 s. Plyn je do aparatury přiváděn z tlakových nádob složitým rozvodem umožňujícím odčerpání rotační olejovou vývěvou a oddělené napuštění dvou různých plynů. Regulace proudu plynu je umožněna díky použití safírových ventilů. Čistota plynů se kontroluje zpětným odrazem od safírové reference do QMS.

Vzorek je umístěn na otočném karuselu, který umožňuje pohyb ve směru všech tří os a otočení o 360° okolo svislé osy. Na karuselu je celkem 6 pozic, z toho využívaných je pět. Pozice používaná pro měření je vybavena teplotní regulací – ohřevem žhavenou katodou kombinovanou s ohřevem emisí elektronů. Pozice je zároveň chlazená z lázně s kapalným dusíkem, s níž je spojena měděným kabelem. Teplota na držáku vzorku je měřena chromel - alumelovým termočlánkem. Pro ohřev se využívá generátor průběhu napětí, díky kterému se pomocí zpětné vazby dosahuje lineárního nárůstu teploty s koeficientem β až do teplot cca 800 K. Maximální dosažitelný pracovní rozsah je přibližně 200 – 1000 K. Pro vkládání vzorků slouží magnetický manipulátor.

3.3 Popis experimentu

U prvního vzorku bylo nejprve nutné provést kontrolu teplotní stability vrstvy TiO_2 . Ta se provedla postupným ohřevem do 460 K, 560 K, 620 K, 680 K, 740 K a

800 K s tím, že po dosažení každé prověřované teploty se tato držela po dobu 5 min. Přitom se pozorovala naprášená vrstva, zda nepraská či se neloupe z Al plechu, na který byla deponována. Na začátku a po každé proceduře bylo změřeno XPS spektrum, pro kontrolu, zda na povrchu neprobíhají chemické změny. Poté bylo postupně deponováno rhodium ve třech krocích – 0,7 Å; 0,8 Å; 1,5 Å, dohromady tedy 3 Å \approx 1 ML – monovrstva. V každém kroku byl vzorek sledován metodou XPS. Následně byla měřena teplotní stabilita celého systému Rh/TiO₂ ohřevy do 400 K, 640 K, 800 K a 900 K s podržením maximální teploty po 5 min. Opět byla v jednotlivých krocích provedena měření XPS. Poté byla provedena adsorpce CO následována TDS do 700 K. Dále byly připraveny další 3 Å rhodia a byla provedena série adsorpcí a desorpcí CO s konečnými teplotami 600 K a 800 K (2x).

Druhý vzorek byl po vložení očištěn ohřevem do 800 K s výdrží 20 min na maximální teplotě. Poté byla napařena vrstva rhodia – 3 Å a vzorek byl vyhřán do 600 K. Po cca 16 hodinách pak byly provedeny adsorpce a desorpce CO do teplot 600 K a 800 K. Následně byla přidána ještě další monovrstva rhodia a provedena adsorpce a TDS do 800 K.

Třetí vzorek byl očištěn opakovaným ohřevem do 800 K s výdrží 15 min. Cyklus byl opakován 3x. Poté bylo deponováno rhodium způsobem „minuta po minutě“, kdy se napařuje minutu na vzorek a minutu je uzavřena clona. Tento způsob deposice byl zvolen pro snížení ohřevu povrchu vzorku zářením z vypařovatele MEBES – viz část 4.3. Napařeny byly 3 Å. Následovaly 3 série sestávající se z adsorpce a TDS do 600 K. Po šesti dnech v aparatuře byly znovu provedeny 2 série adsorpce a desorpce do 600 K. Následně byl vzorek ohřán v proudu kyslíku do teploty 600 K s výdrží 15 min. Poté byla provedena adsorpce a desorpce do 600 K. Následoval druhý ohřev v kyslíku až do teploty 800 K a po něm adsorpce CO a TDS do 800 K.

Čtvrtý vzorek byl očištěn dvěma standardními vyhřátími do 800 K s výdrží 15 min. Následovala adsorpce a desorpce CO do 800 K – slepý experiment – na vzorku bez deponovaného Rh. Poté následovalo očištění odreagováním CO v proudu kyslíku při teplotě 800 K a pak jedno standardní vyhřátí. Teprve potom přišla na řadu deposice 3 Å rhodia metodou „minuta po minutě“. Následovaly dva cykly adsorpce CO a desorpce do 600 K, poté jeden cyklus s TDS do 620 K. Dále byl proveden experiment s narůstající deposicí, kdy bylo na vzorek vpuštěno postupně 0,0125 L až 2 L CO v mnoha krocích, kdy po každém kroku následovala desorpce do 620 K. Na

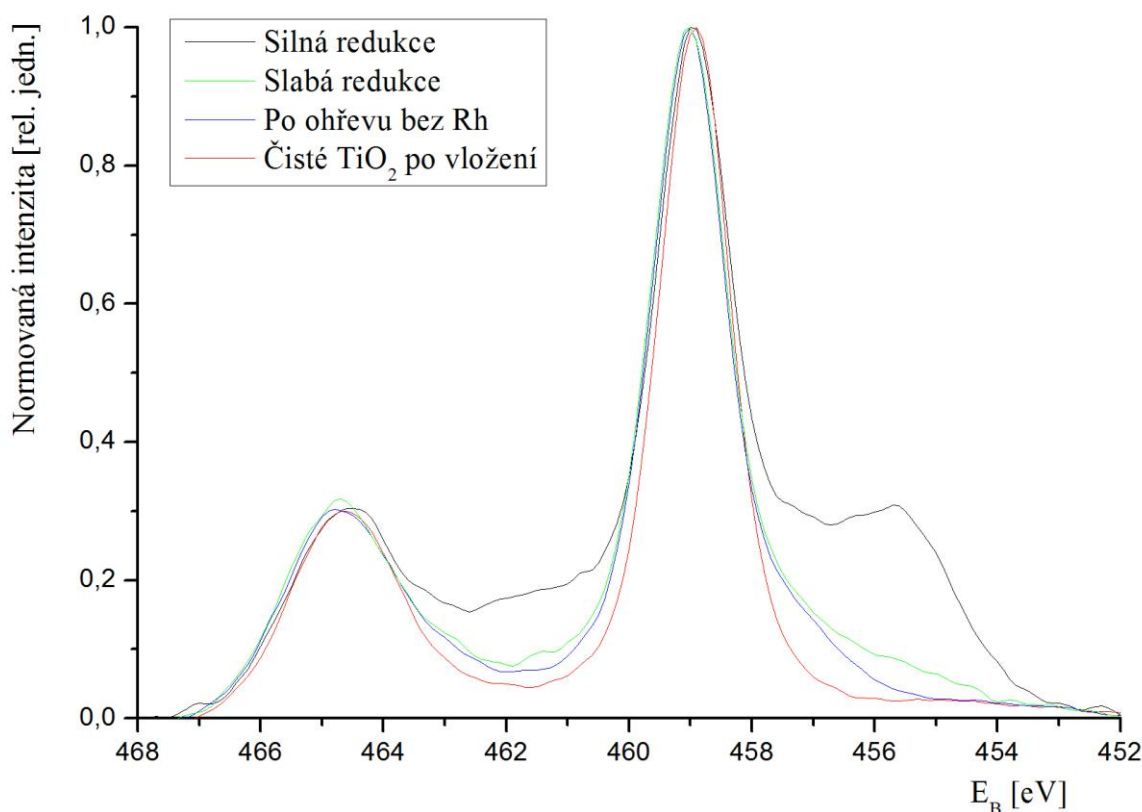
takto ustáleném vzorku byly poté provedeny 3 reakce CO s O₂ do 620 K, do 800 K a do 620 K. Poměr CO : O₂ byl vždy 1:1.

Nakonec byla provedena kalibrační měření na rhodiové folii. Ta byla očištěna Ar⁺ bombardem při 800 K po 30 min, odreagováním v kyslíku a následným dalším bombardem již jen po dobu 5 min. Poté byly provedeny adsorpce a desorpce CO vždy do 800 K. Následovaly reakce CO s O₂ při stejném proudu plynů jako při měření čtvrtého vzorku.

Kapitola 4 – Výsledky a diskuze

4.1 Teplotní stabilita

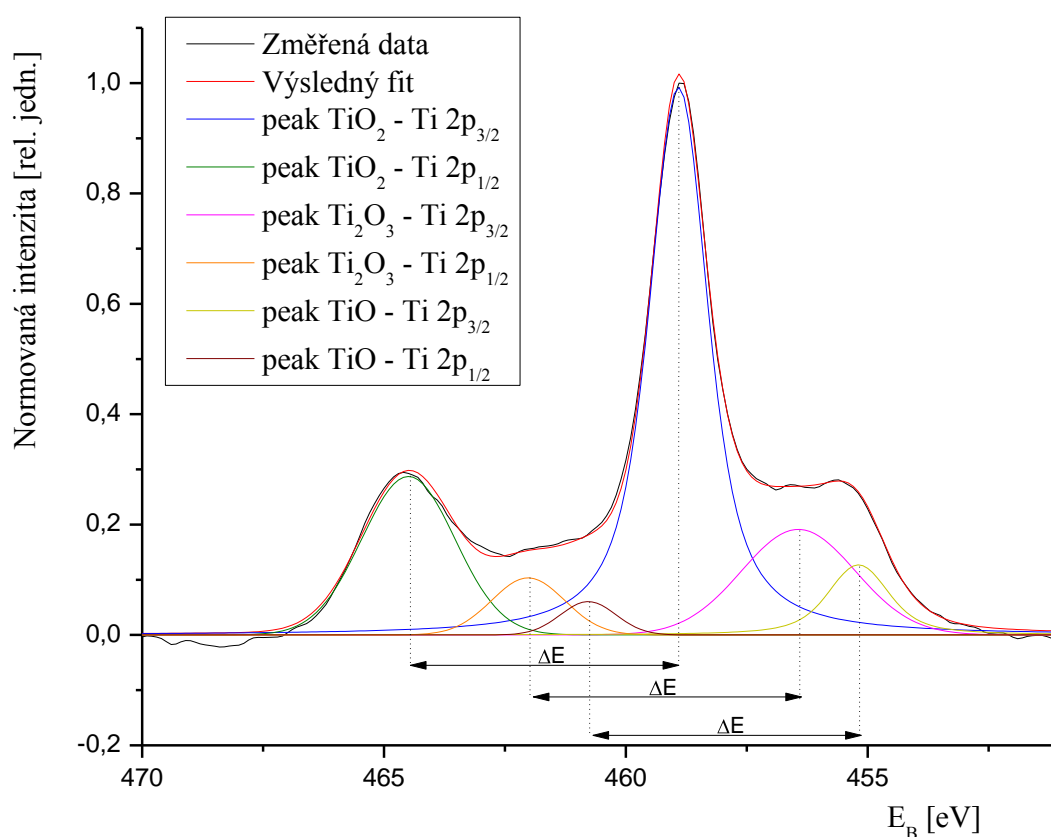
Při měření prvního vzorku byla ověřena teplotní stabilita oxidu titaničitého. Ten se při ohřevu na pohled neměnil a zůstával přilnut k hliníkovému plíšku. Ze získaných spekter vyplývá, že TiO_2 připravené napařením v plazmatu je stabilní i po chemické stránce – žádné podstatné reakce, které by se projevíly posunem peaků XPS spekter se neukázaly, pouze se titan při ohřevu nepatrně redukoval (viz Obrázek 6), což dokazuje posun k nižším vazebným energiím. Redukce v tomto případě probíhala postupně se zvyšující se teplotou a objevila se (po normování hlavního peaku) na všech vzorcích se stejnou intenzitou.



Obrázek 6: Dublet titanu

Při dalším testování teplotní stability systému Rh/TiO_2 se po zahřátí na více než 620 K objevila redukce titanu. Následné TDS experimenty ukázaly úplnou ztrátu adsorpčních schopností povrchu, což se dá ve shodě s [5], [7], [8] interpretovat jako SMSI efekt s překrytím rhodia redukováným materiálem podložky. Silná redukce se

však projevila pouze u prvního vzorku (na Obrázku 6 zobrazen stav po vyhřátí celkem 6 Å Rh), což je pravděpodobně způsobeno kombinací faktorů – větší množství napařeného rhodia, vyšší teplota, delší čas při nadkritické teplotě atd. Cílem práce však nebylo osvětlení rozdílné redukce titanu, nýbrž panovala snaha udržet vzorek v nepasivovaném stavu a zkoumat adsorpční schopnosti vzorků. Silná redukce u prvního vzorku však umožnila fitovat redukci a určit dle posunu maxim chemický stav titanu (viz Obrázek 7). Z [13] vyplývá, že změřením odlehlosti vazebných energií titanu a kyslíku, lze určit oxidační stupeň titanu v oxidu. Pro fitovaná data tedy vyplývá, že redukovaný směsný oxid titanu je tvořen jak Ti_2O_3 , tak TiO s vzdálenostmi $\Delta(\text{O-Ti}) = 71,3 \text{ eV}$ pro TiO_2 , $73,8 \text{ eV}$ pro Ti_2O_3 a 75 eV pro TiO .



Obrázek 7: Fit redukovaného dubletu titanu s podmínkami na zachování energetické odlehlosti peaků a na zachování poměru maxim pro jednotlivé (sub)oxidy titanu

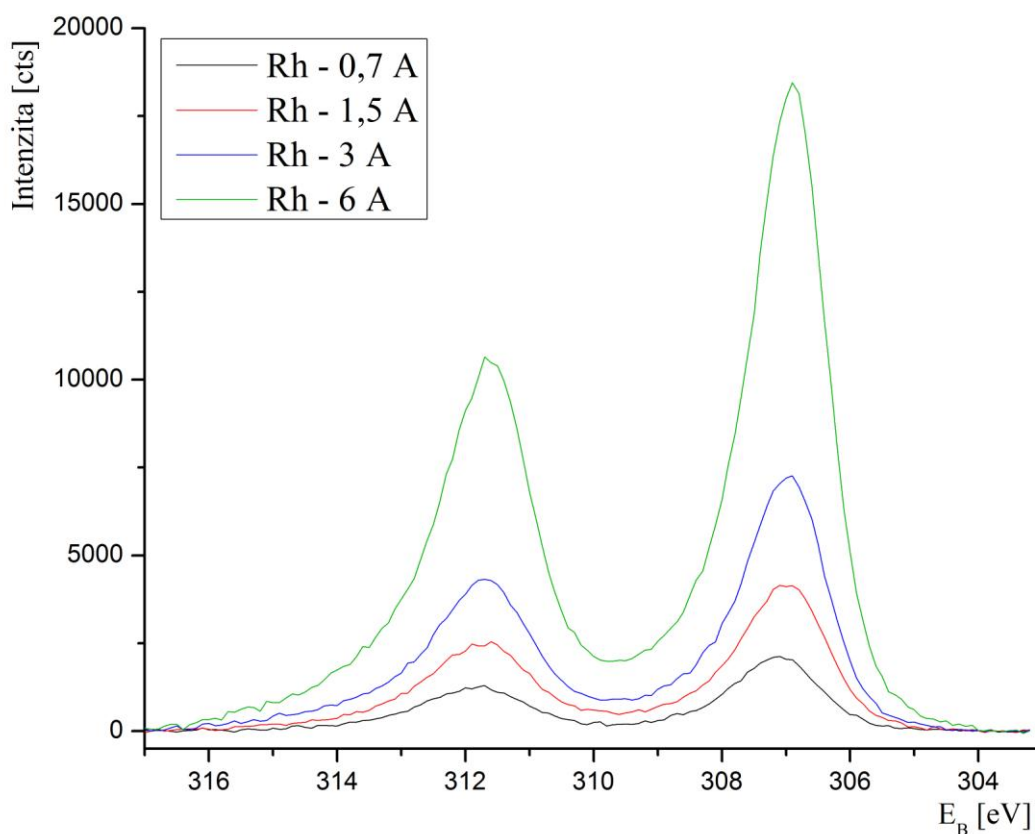
Při reakcích se enkapsulace projevila výrazným poklesem v intenzitě produkovaného oxidu uhličitého (viz část 4.4). Jedná se tedy o jev problematický při potenciálním využití v reálných katalyzátorech.

Po stanovení teplotní meze, při níž dochází k enkapsulaci deponovaného Rh a tím ztrátě reaktivity, probíhal další výzkum adsorpcí na systému Rh/ TiO_2 tak, aby co

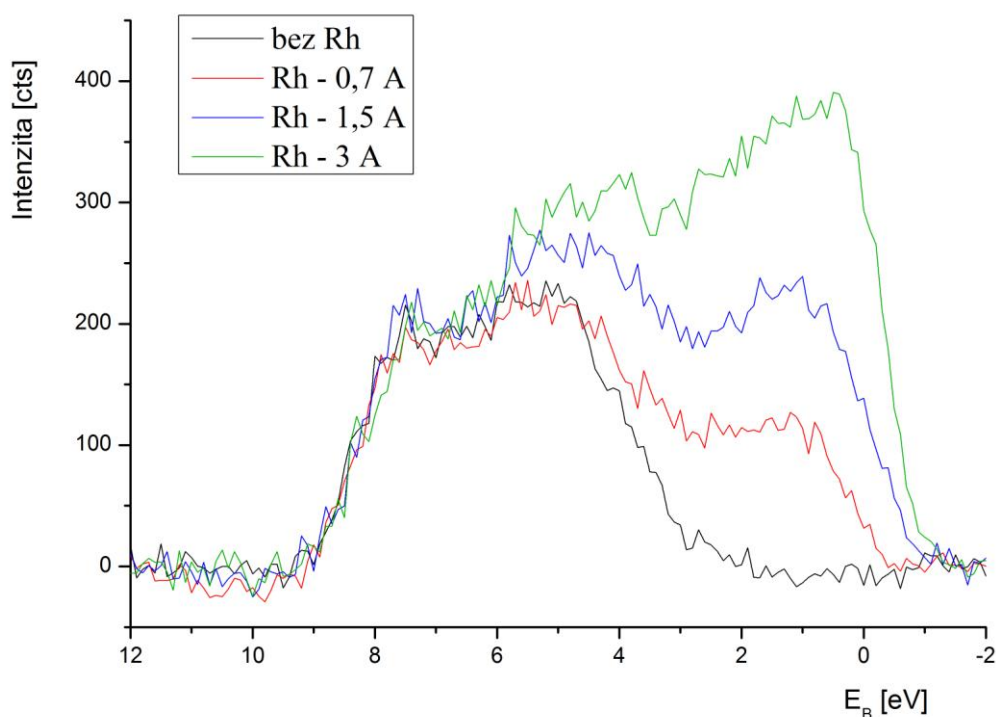
nejdéle zachoval reaktivitu vzorku, respektive všechny adsorpční a desorpční experimenty měly hraniční teplotu 620 K, tedy teplotu, při které se ještě žádná redukce neprojevovala.

4.2 Napařování rhodia

Napařování probíhalo vždy na očištěný substrát oxidu titaničitého (viz kapitola 3.3 Popis experimentu). Dle kalibrace provedené na měřiči tloušťky byly vypočítány napařovací doby pro vzorek. Vlivem odpařování hrotu ve vypařovačce MEBES se však množství napařovaného materiálu na jednotlivých vzorcích měnilo, čehož důkazem jsou rozdílné intenzity peaků při stejné napařovací době získané kalibrací. Intenzita peaků se pak dále může měnit v závislosti na enkapsulaci rhodia či vlivem slévání do větších clusterů. Z ploch peaků pozorovaných na XPS spektru pak lze určit přesnost napařování a vliv jevů na již napařeném vzorku. V našem případě chyba napaření (o kolik se mění průměrná plocha peaků 3 Å rhodia na jednotlivých vzorcích) činí až 23%, zatímco slévání a enkapsulace může změnit plochu peaku až o 17%.



Obrázek 8: Růst rhodia

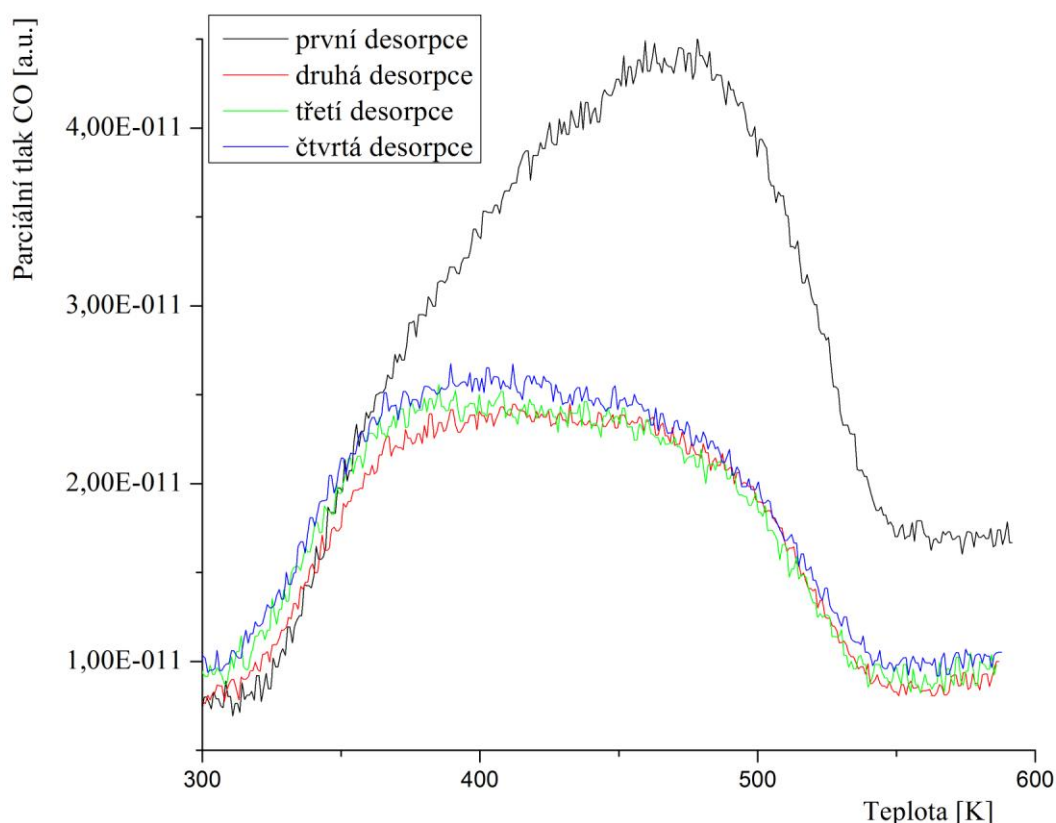


Obrázek 9: Vliv depozice rhodia na valenční pás

Na Obrázku 9 je vidět spektrum valenčního pásu, které se mění v závislosti na deponovaném množství rhodia. U $E_B = 0$ eV můžeme pozorovat nárůst Fermiho meze v závislosti na množství napařeného rhodia. Je to zároveň i důkaz, že rhodium na povrchu roste jako kov a neoxiduje se po napaření. Další důkaz kovového růstu rhodia na povrchu lze získat z Rh folie, na které byly vzorky kalibrovány. Vazebná energie rhodia na folii koreluje s energií rhodia deponovaného na vzorek.

4.3 Adsorpce a desorpce CO

Systém Rh/TiO₂ byl vždy před započítím adsorpčního procesu očištěn desorpcí v předchozím cyklu nebo byl měřen čerstvě po napaření rhodia, a tudíž ještě bez adsorbátů. Vzorek se po prvním cyklu adsorpce a desorpce do 300°C stabilizoval a dále již při zachování stejných podmínek adsorpce a desorpce nevykazoval podstatné změny v měřených desorpčních křivkách, viz Obrázek 10. Na XPS spektrech nebyly pozorovány žádné posuny ve vazebných energiích peaků po adsorpci CO ani po desorpci či po opakovaných cyklech adsorpce-desorpce. Jediná pozorovatelná změna byla vidět na uhlíku, který se adsorbovaný v molekulách CO váže s jinou vazebnou energií, než uhlík „nečistot“ na povrchu (Obrázek 2).



Obrázek 10: Stabilizace desorpce systému

Při ponechání systému Rh/TiO₂ delší dobu v klidu za pokojové teploty v UHV podmínkách však vzorek vykazoval snížení adsorpční a desorpční schopnosti. To mohlo být způsobeno pasivací vzorku ze zbytkové atmosféry – ať už nasycením objemu vodíkem či spíše pasivační reakcí s CO, které ulpělo po desorpci na povrchu. Mohlo se též jednat o SMSI efekt za pokojové teploty, což však nebylo pozorováno v žádné z výše uvedených prací [2-8], a i naše výsledky měření tuto teorii nepotvrzují, jelikož nebyl pozorován pro tyto vzorky typický projev SMSI efektu, a to alespoň minimální redukce oxidu titaničitého na suboxydy, které by překryly aktivní povrch vzorku. Jev však, ačkoliv byl pozorován, nebyl blíže zkoumán, a všechna měření na systému probíhala záhy po napaření tak, aby se pasivaci předešlo. Probíhaly i pokusy o reaktivaci vzorku například ohřátím v proudu kyslíku do podkritické teploty (podkritické pro SMSI efekt) nebo opakovaným cyklem adsorpce a desorpce CO. Pasivaci se však zvrátit nepodařilo. Pasivace se projevila u třetího vzorku po 6 dnech bez zjevné příčiny (vzorek byl po celou dobu za pokojové teploty v UHV a nebyly na něm prováděny žádné experimenty, víme však – měřením desorpce při čištění, že měl na povrchu hodně adsorbovaného CO ze zbytkové atmosféry). XPS spektra pak nevykazovala žádné změny oproti stavu před pasivací (konkrétně u spektra uhlíku C

1s lze vyloučit kontaminaci a blokování adsorpčních pozic uhlíkem). Po vystavení pasivovaného vzorku nadkritické teplotě SIMS efektu se projevila redukce titanu. Pasivace je jev, který je pravděpodobně na tomto druhu vzorků nezvratitelný, a hraje tak podstatnou roli při posuzování vhodnosti dalšího výzkumu na daném systému i použitelnosti systému do praktické aplikace.

Stav systému	Parciální tlak CO v maximu desorpčního spektra ve zkoumané oblasti (do 620 K) po předchozí saturační expozici [a.u.]
První vzorek – 6 Å Rh z toho první 3 Å před následnou depozicí enkapsulovány	3,2E-11
První vzorek – 6 Å Rh vše enkapsulováno	1,0E-11
Druhý vzorek – 3 Å s menší intenzitou na XPS	1,3E-11
Druhý vzorek - 6 Å, první 3 Å po enkapsulaci - XPS intenzita 6 Å poloviční v porovnání s prvním vzorkem	1,0E-11
Třetí vzorek - 3 Å, první desorpce, viz Obrázek 10	4,5E-11
Třetí vzorek - 3 Å, následné desorpce, viz Obrázek 10	2,5E-11
Třetí vzorek - 3 Å, po 6 dnech v UHV	1,2E-11
Třetí vzorek - 3 Å, po 6 dnech v UHV a enkapsulaci	9,0E-12
Čtvrtý vzorek – 3 Å	2,5E-11
Čtvrtý vzorek - 3 Å po enkapsulaci	8,0E-12
Kalibrační Rh folie	7,0E-11

Tabulka 1: Odečtené hodnoty parciálních tlaků při CO desorpci v maximu desorpčního peaku v 'podkritické' oblasti po předchozí saturační expozici vzorku, odhadovaná chyba odečtu 2E-12

Jak se též ukázalo u druhého vzorku, adsorpční a desorpční schopnost je pravděpodobně závislá i na způsobu depozice rhodia na povrch a na čistotě povrchu vzorku před depozicí. Druhý vzorek se totiž od začátku jevil jako vzorek pasivovaný (viz tabulka intenzit parciálních tlaků při desorpci). Pravděpodobně to bylo způsobeno jedním nebo kombinací více faktorů:

a) Nedokonale očištěný povrch před Rh depozicí - Několikanásobně více uhlíku, který nebyl odstraněn při počátečních čistících procedurách, mohlo ovlivnit růst rhodia na podložce. To se projevilo i nižší intenzitou napařeného rhodia v XPS spektru, ačkoliv se zachoval stejný emisní proud ve vypařovadle a doba depozice jako u jiných vzorků. U následujících vzorků proto byla prodloužena doba čištění substrátu před depozicí ohřevem na 800 K.

b) Příliš dlouhá jednorázová depozice – Na druhý vzorek byla první 3 Å vrstva deponována najednou. Při depozici vypařovadlo může ohřívat zářením ze žhavených katod svrchní vrstvu vzorku, která tak může mít vyšší teplotu, než vykazuje měřicí termočlánek. Dopadající atomy depozitu také navazováním na povrch ztrácejí energii, která se přeměňuje výhradně na teplo. Takto – vyšší teplotou povrchu – mohou atomy rhodia difundovat po povrchu a vytvořit clustery s menším povrchem a menším obvodem, a tím se vzorek jeví jako pasivovaný – s malou intenzitou adsorpce a desorpce. Pro zamezení této možnosti bylo na následujících vzorcích deponováno rhodium metodou „minuta po minutě“ (minuta napařování na vzorek, minuta vzorek zakrytý stínítkem).

c) Časová prodleva mezi depozicí rhodia a adsorpčními a desorpčními experimenty – U druhého vzorku byla deponována Rh vrstva cca 16 hodin před TDS a XPS experimenty, a mohlo tak dojít ke klasickému pasivačnímu jevu. Ten však sám o sobě by neměl způsobit sníženou intenzitu Rh v XPS spektrech.

U třetího vzorku byl proveden také tzv. slepý experiment, tedy expozice substrátu TiO₂ v proudu CO. Oxid titaničitý však žádnou adsorpci ani desorpci nevykazoval. Všechna adsorpce a desorpce je tedy spojena s atomy depozitu, a proto je možné poměřit množství adsorpčních pozic na vzorcích a na Rh folii, viz Tabulka 2. Pro Rh folii o rozměrech 1x1 cm uvažujeme při saturační expozici $1,6 \cdot 10^{15}$ adsorpčních pozic [4], [6].

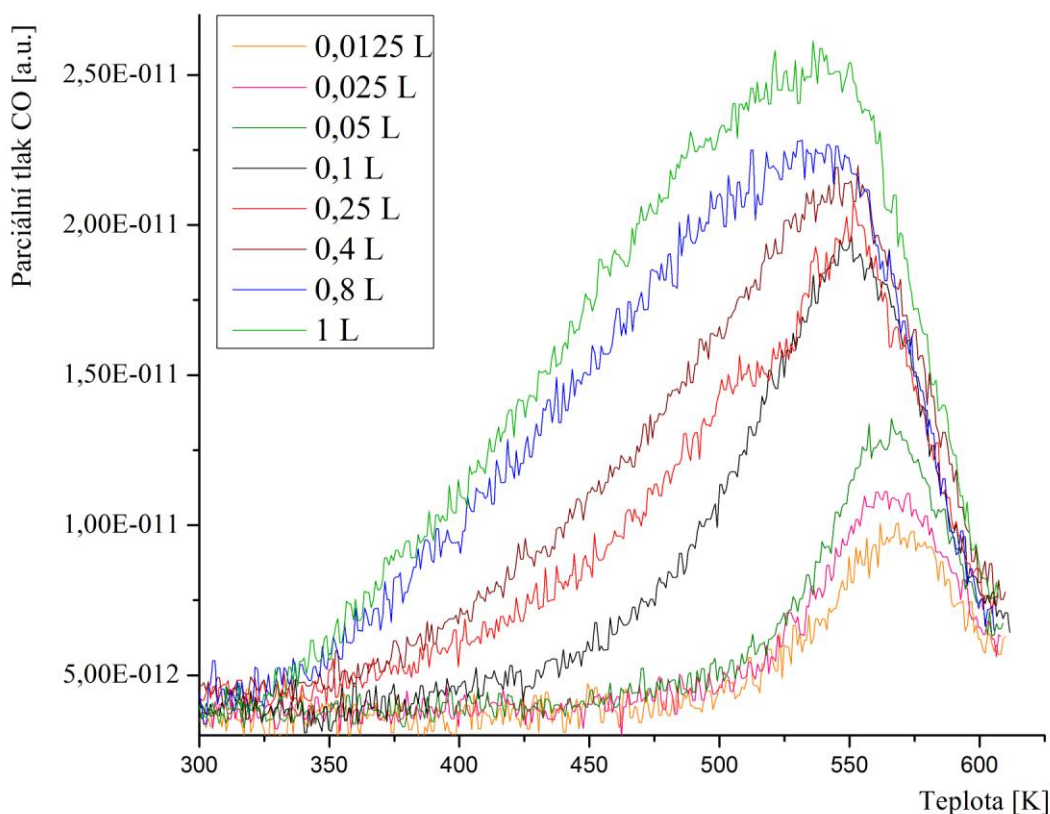
Vzorek	Počet adsorpčních pozic	Odhadovaná chyba
1. vzorek - 6 Å Rh při první desorpci do 600 K	1,1E+15	méně než 20%
1. vzorek - 6 Å Rh, desorpce do 800 K	9,3E+14	méně než 20%
3. vzorek - 3 Å Rh, stabilizované desorpce do 600 K (viz Obrázek 10)	5,9E+14	méně než 20%
3. vzorek - 3 Å Rh po pasivaci, desorpce do 600 K	1,6E+14	až 50 %
3. vzorek - 3 Å Rh po pasivaci a enkapsulaci, desorpce do 800 K	2,4E+14	až 50 %
4. vzorek - 3 Å Rh, stabilizované desorpce do 620 K	6,8E+14	méně než 20%

Tabulka 2: Počet adsorpčních pozic vzorků vypočtený z plochy pod desorpčními peaky

Z Tabulky 2 lze vyčíst, že při depozici 3 Å rhodia dostáváme přibližně třetinový počet adsorpčních pozic v porovnání s čistým rhodiem. Je však nutné vzít

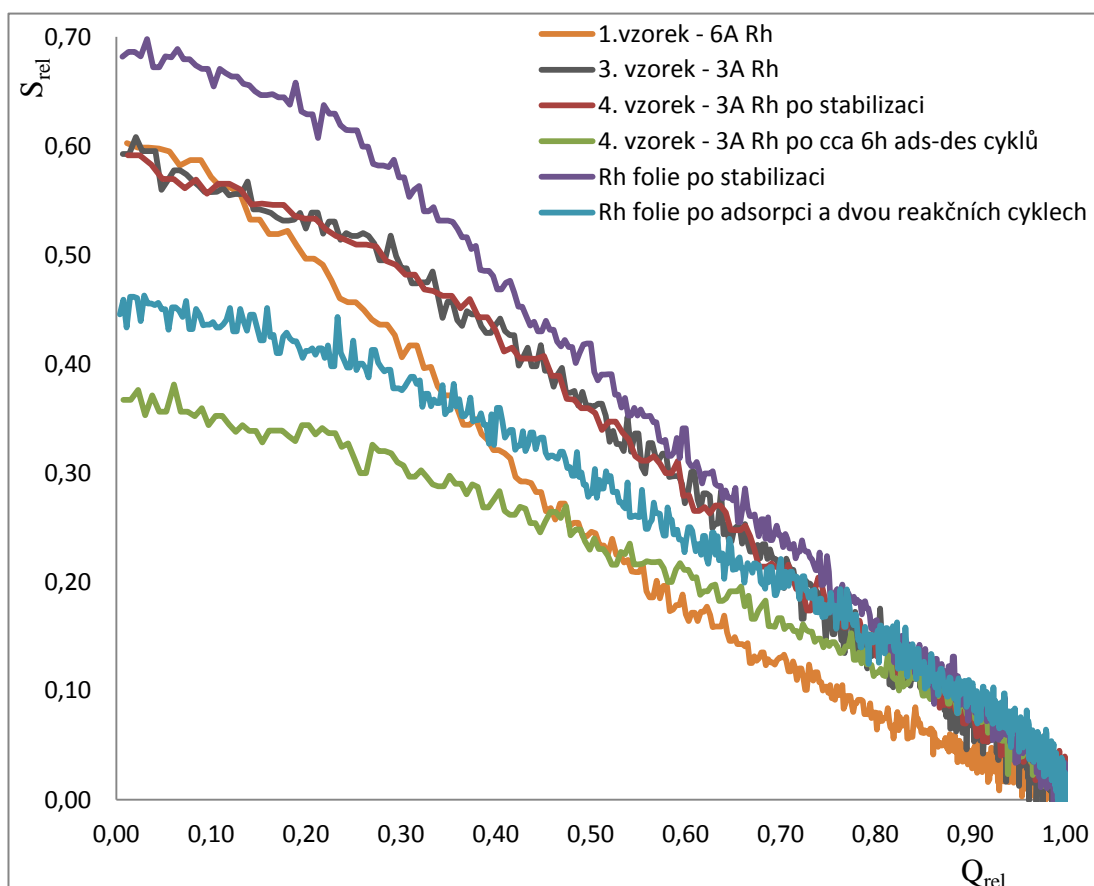
v potaz teplotu, do které probíhaly desorpce. U vzorků použitých v této práci desorpce probíhala do 600 K respektive 620 K, tudíž do podkritické teploty, aby nedošlo k enkapsulaci. Oproti tomu na Rh folii probíhaly desorpce do 800 K. Na vzorcích lze pozorovat při desorpci do 800 K (po které bude rhodium na vzorku enkapsulované, a tudíž bude vzorek dále nepoužitelný) dvě desorpční maxima, kde jedno je v oblasti nadkritické teploty. Toto maximum pravděpodobně odpovídá rekombinačnímu peaku, jež vzniká reakcí $C + O \rightarrow CO$ [14]. Pro nízké hodnoty signálu a tedy obtížnému odečtu pozadí u vzorků po pasivaci či enkapsulaci je odhadována vysoká chyba.

Provedení experimentů s ‚narůstající expozicí CO‘ (Obr. 11) nám dále pomůže kalibrovat napouštěné množství CO a sledovat posun aktivační energie v závislosti na pokrytí adsorbátem. Pro monokrystalickou vrstvu rhodia – jakoužto předpokládáme u Rh folie – by měla být saturační expozice 2-3 L [15]. Naměřeno však bylo, že již při 2 L Rh folie saturuje. Lze tedy tvrdit, že napouštěné množství plynu bylo vyšší, než ukazoval náhradní, nekalibrovaný ionizační manometr. Původní, kalibrovaný manometr bohužel nebylo možno kvůli poruše využít.



Obrázek 11: Experiment s narůstající depozicí

Z Obrázku 11 můžeme dále vyčíst, že platí předpoklad, že jako první se zaplňují adsorpční pozice s nejvyšší aktivační energií. Expozice 1 L byla pro vzorek se 3 Å Rh již saturační, u vyšších expozičních ploch ani maximum peaků dále nerostly. Zároveň je zřetelné, že se vzrůstající expoziční plochou se snižuje aktivační energie desorpce [14]. Dále bylo pozorováno, že se aktivační energie změní s ustalováním vzorku – první desorpce má maximum vždy na vyšší teplotě než desorpce následující (viz Obrázek 10). Ze tvaru desorpčních peaků předpokládáme, že se zde jedná o dvě různé desorpční pozice s různou aktivační energií. Ta byla spočtena dle rovnice (8) na (108 ± 5) kJ/mol pro nižší a (136 ± 10) kJ/mol pro vyšší teplotu maxima. Pro rhodiovou folii pak aktivační energie vychází (161 ± 5) kJ/mol.



Obrázek 12: Závislost relativního koeficientu ulpění na relativním pokrytí

Na Obrázku 12 můžeme sledovat změnu závislosti relativního koeficientu ulpění S_{rel} na relativním pokrytí Q_{rel} . Křivky byly spočteny z adsorpčních dat dle rovnic (9-12). Počáteční koeficient ulpění je pro všechny vzorky po stabilizaci (tedy myšleno po stabilizaci ve smyslu stabilní plochy a intenzity desorpce) přibližně stejný (na

obrázku oranžová, červená a černá), pro rhodiovou folii je potom mírně vyšší. Postupem času se však počáteční koeficient ulpění snižuje, stejně jako množství adsorbovaného CO. Je možné předpokládat, že jde o projev postupné pasivace vzorku. Ovšem podobný efekt byl pozorován po určité době i na čistém rhodiovém povrchu, je nutné však poznamenat že procesy provedené na folii a na vzorku v čase mezi měřeními byly odlišné. Pro upřesnění, zda jde o pasivaci, by však bylo nutné provést delší měření na více vzorcích. Z tvaru vynesných závislostí lze usuzovat, že dopadnuvší molekuly CO chvilku setrvávají na povrchu a hledají volnou adsorpční pozici, než oddesorbují pryč – tzv. adsorpce přes prekurzorový stav [16]. Pokud by totiž molekuly desorbovaly ihned po dopadu na povrch se zaplněnými adsorpčními pozicemi v daném místě, byla by závislost čistě lineární a relativní koeficient ulpění by přímo závisel na počtu zbylých adsorpčních pozic. Pokud však porovnáme vzorek s čistým rhodiem, vidíme, že tento efekt je na vzorku srovnatelný, ne-li menší, než na folii.

4.4 Reakce CO s molekulami O₂

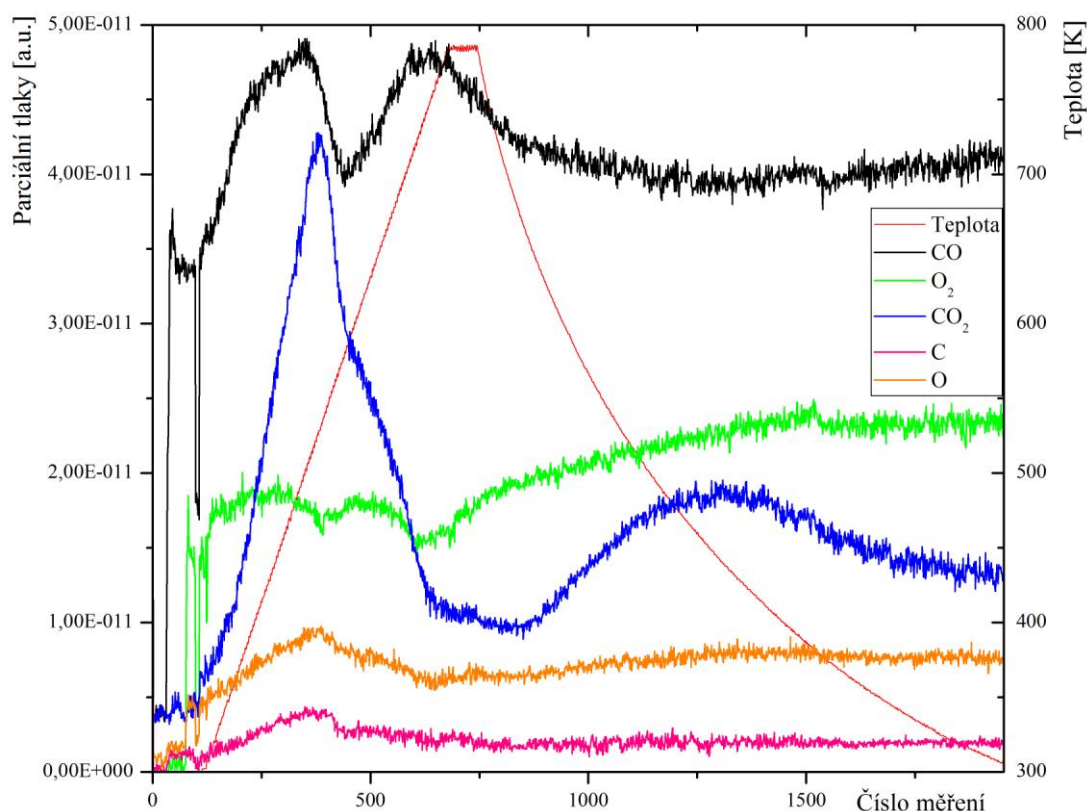
Na čtvrtém vzorku byly po experimentech s narůstající expozicí CO provedeny i reakční cykly, které zahrnují současnou expozici vzorku CO i O₂ (pro náš případ byl jejich poměr 1:1 – nastavovaný podle ionizačního manometru) a sledování intenzity odražených molekul v závislosti na teplotě vzorku (viz Tabulka 3).

Vzorek	CO (T = 300 K)	O ₂ (T = 300 K)	CO ₂ (T = 300 K)	CO ₂ (T _{max})	T _{max} [K]
4. vzorek - 3 A Rh	3,60E-11	1,30E-11	8,00E-12	4,10E-11	550
4. vzorek - 3 A Rh po enkapsulaci (viz Obrázek 14)	4,00E-11	2,10E-11	1,30E-11	2,20E-11	558
Rh folie	3,50E-11	2,30E-11	2,80E-11	1,61E-10	580

Tabulka 3: Parciální tlaky vstupních plynů při 300 K [a.u.], tlaky CO₂ při 300 K a v maximu [a.u.] odečtené na hmotnostním spektrometru, teplota maxima

Při měření byly nastavovány tlaky plynů postupně dle ionizačního manometru instalovaného v aparatuře. Kvadrupólový hmotnostní spektrometr sleduje vývoj parciálních tlaků jednotlivých složek. V Tabulce 3 jsou uvedeny tlaky při 300 K – po nastavení intenzity molekulárních svazků, před zahájením ohřevu). Při vyšších teplotách (a zvláště při teplotě maxima) se již kombinují jevy adsorpce, desorpce a katalý-

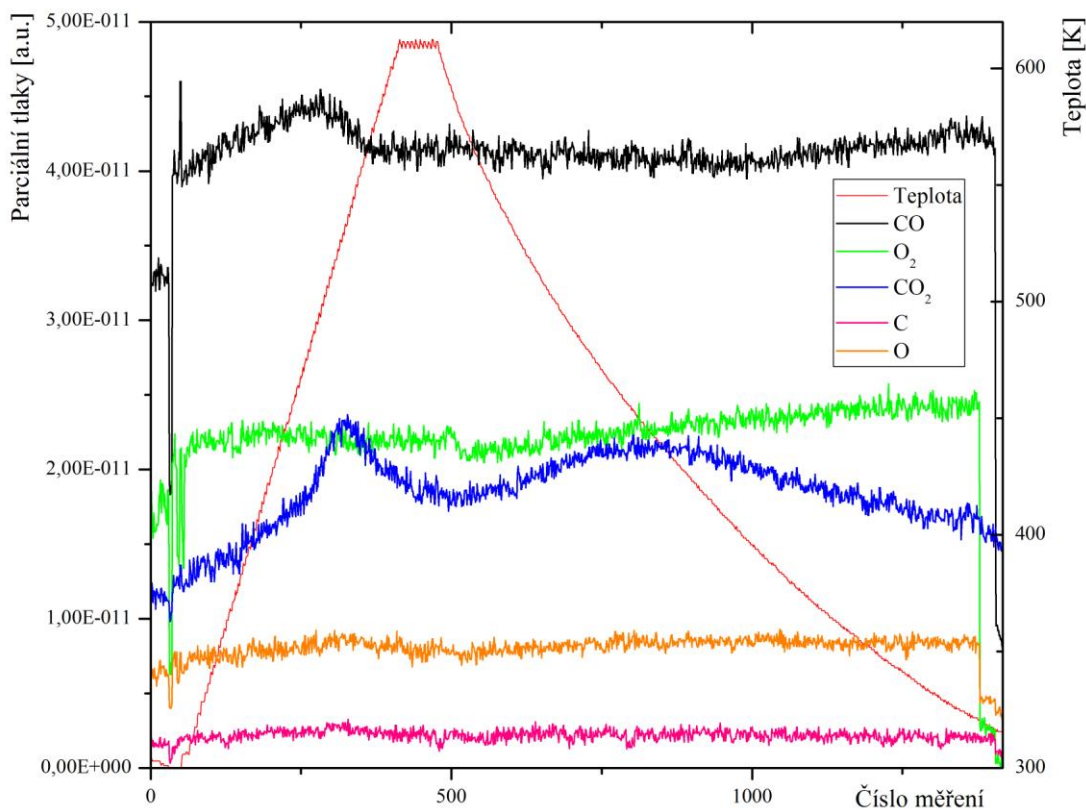
zy tak, že by udání tlaků neodpovídalo množství napouštěnému na vzorek a zameranému v QMS. Podstatný však je parciální tlak CO_2 v maximu reakčního spektra, který – uvedený v souvislosti s tlaky vstupních plynů při pokojové teplotě – udává předpoklad o účinnosti katalyzační reakce na povrchu. Důležitý parametr je i teplota, při které se dosahuje maxima. Ta totiž poskytuje představu, při jaké teplotě by katalýza probíhala nejúčinněji.



Obrázek 13: Reakční spektrum pro čtvrtý vzorek – 3 Å Rh při reakci do 800 K

Na Obrázku 13 vidíme spektrum reakce do teploty 800 K, tedy do teploty, při níž nastává enkapsulace. Ta se pak zřetelně projevuje v účinnosti katalýzy. Při reakci do podkritické teploty byla katalyzační reakce při zpětném poklesu teploty přibližně o 10% méně intenzivní, než při nárůstu teploty. V této reakci (Obrázek 13) však došlo k enkapsulaci a účinnost rapidně klesla – přibližně na polovinu. Enkapsulace vzorku pak byla ověřena i další reakcí do podkritické teploty (viz Obrázek 14), v níž již byl tlak CO_2 v 1. maximu při nárůstu teploty mnohem nižší než před enkapsulací, viz Tabulka 3. V maximu při ohřevu lze pozorovat i malý nárůst parciálních tlaků uhlíku a atomárního kyslíku (což je zřejmě důsledek částečné disociace CO, která byla na Rh částicích pozorována [17]), zatímco po enkapsulaci již byl tento efekt

zanedbatelný. Tímto se tedy potvrzuje teorie o překrytí rhodia suboxidu titanu, které brání katalýze v překrytých místech.



Obrázek 14: Reakční spektrum pro čtvrtý vzorek po enkapsulaci - 3 Å Rh při reakci do 620 K

Závěr

V této práci byl zkoumán systém rhodia deponovaného na podložce z plazmově naprášeného oxidu titaničitého, jeho tepelná stabilita, adsorpce CO a její souvislost s SMSI efektem a reakce CO s O₂. Výsledky byly porovnány s experimenty provedenými na rhodiové folii.

Z výsledků vyplývá, že intenzita desorpce a počet adsorpčních pozic je na systému Rh/TiO₂ se 3 Å deponovaného rhodia přibližně 3x slabší než na rhodiové folii, intenzita reakce je pak 4x slabší. Pro vyšší depozice se intenzita desorpce a počet adsorpčních pozic dále zvyšuje. Systém je však nutno používat do nižší než kritické teploty. Překročení kritické teploty způsobí překrytí rhodia suboxidem titanu a způsobí výrazné snížení počtu adsorpčních pozic a schopnosti disociace, která se projeví snížením intenzity adsorpce, desorpce i reakce.

Nejpodstatnějším jevem, který pravděpodobně znemožní jakékoliv využití systému pro čištění výfukových plynů, se však jeví samovolná pasivace systému, tedy snížení intenzity adsorpce a desorpce při pouhém odstavení systému v UHV podmínkách za pokojové teploty. Reaktivitu tohoto systému při atmosférickém tlaku bohužel nelze zkoumat metodami použitými v této práci.

SMSI efekt a pasivace jsou procesy, které znemožňují využití v klasických automobilových katalyzátorech kvůli jejich vysoké pracovní teplotě a jejich vysokým nárokům na dlouhou životnost. Pokud by se podařilo pasivaci zvrátit, byl by systém použitelný minimálně pro dodatečnou katalýzu za nižší teploty, obzvláště díky relativně snadnému procesu přípravy vrstvy oxidu titaničitého a velice nízkému množství použitého rhodia. Reaktivaci se nám však docílit nepodařilo, a proto upouštíme od dalšího zkoumání tohoto systému.

Použité zdroje

- [1] **Noble Metals LLC 2010.** Noble Metals LLC 2010, Gold, Silver, Platinum, Palladium, Rhodium. *Noble Metals LLC*. [Online] 8. Zář 2010. [Citace: 15. Duben 2011.] <http://www.noblemetalsllc.com/index.htm>.
- [2] **Anděra, V.** Investigation of the Rh/TiO₂ system by XPS and XAES. *Applied Surface Science*. 1991, 51, stránky 1-8.
- [3] **Linsmeier Ch., Taglauer E.** Strong metal–support interactions on rhodium model catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2011, 391, stránky 175-186.
- [4] **Berkó A., Szökó J., Solymosi F.** Preparation and reactivity of Rh nanoparticles on TiO₂ (110)-(1x2) surface. *Solid State Ionics*. 2001, 141-142, stránky 197-202.
- [5] **Ozturk O., Park J.B., Ma S.** Probing the interactions of Pt, Rh and bimetallic Pt–Rh clusters with the TiO₂(110) support. *Surface Science*. 2007, 601, stránky 3099-3113.
- [6] **Óvári L., Kiss J.** Growth of Rh nanoclusters on TiO₂(1 1 0): XPS. *Applied Surface Science*. 2006, 252, stránky 8624-8629.
- [7] **Sadeghi H.R., Henrich V.E.** Rh on TiO₂: Model catalyst studies of the stron metal-support interaction. *Applications of Surface Science*. 1984, 19, stránky 330-340.
- [8] **Ko C.S., Gorte R.J.** A comparson of titania overlayers on Pt, Pd and Rh. *Surface Science*. 1985, 161, stránky 597-607.
- [9] **Eckertová, L.** *Experimentální metody fyziky pevných látek, Metody analýzy povrchů*. [editor] Lukáč P. Praha : MFF UK, 1982. stránky 38-40. Sv. 4.
- [10] **Redhead, P.A.** Thermal desorption of gases. *Vacuum*. 1962, 12, stránky 203-211.
- [11] **Chráska, P. a Hrabovský, M.** Study of phase changes in plasma sprayed deposits. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1992, stránky 301-306.
- [12] **Ševčíková, K.** *Bakalářská práce*. Praha : MFF UK, 2008.
- [13] **Autuchin V.V., Kesler V.G., Pervughina N.V., Zhang Z.** Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2006, 152, stránky 18-24.
- [14] **Nehasil, V., Stará, I a Matolín, V.** Study of CO desorption and dissociation on Rh surfaces. *Surface Science*. 1995, 331-333, stránky 105-109.
- [15] **Bowker, M., Quanmin, G. a Joyner, R.** CO and O₂ adsorption on Rh (110). *Surface Science*. 1991, 253, stránky 33-43.
- [16] **Kisliuk, P.** The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. *J. Phys. Chem. Solids*. 1957, 3, stránky 95-101.
- [17] **Nehasil, V., Stará, I. a Matolín, V.** Study of CO desorption and dissociation on Rh surfaces. *Surface Science*. 1995, 331-333, stránky 105-109.