



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## STUDIUM OXIDACE OXIDU UHELNATÉHO NA PLATINĚ AUGEROVOU SPEKTROSKOPIÍ

STUDY OF CO OXIDATION ON PLATINUM BY AUGER SPECTROSCOPY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Dominik Hrůza

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. Petr Bábor, Ph.D.

BRNO 2021



## Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Dominik Hruza</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Petr Bábora, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině Augerovou spektroskopií

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Bakalářská práce se bude zabývat studiem oxidací oxidu uhelnatého na povrchu platiny pomocí Augerovy spektroskopie. Cílem práce je provést Augerovu analýzu povrchu platiny během řízené adsorpce oxidu uhelnatého a následné oxidaci pomocí adsorpce kyslíku při vzniku oxidu uhličitého. Práce začne na zařízení UHV–SEM, kde se již tuto oxidaci podařilo realizovat a bude pokračovat na zařízení NanoSAM na pracovišti CEITEC, kde bude použita Augerova spektroskopie.

#### Cíle bakalářské práce:

1. Proveďte in–situ pozorování oxidace oxidu uhelnatého a růstu grafenu na platině pomocí UHV–SEM a přeneste tento experiment do zařízení NanoSAM v CEITECu.
2. Proveďte analýzu složení povrchu platiny během adsorpce a oxidace oxidu uhelnatého při různých experimentálních podmínkách pomocí Augerovy spektroskopie v zařízení NanoSAM.
3. Proveďte analýzu složení povrchu platiny během adsorpce a oxidace oxidu uhelnatého při částečném pokrytí platiny grafenem pomocí Augerovy spektroskopie v zařízení NanoSAM.

#### Seznam doporučené literatury:

VAN SPRONSEN, Matthijs A., Joost W.M. FRENKEN a Irene M.N. GROOT. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts [online]. 2017. ISSN 14604744. Dostupné z: doi:10.1039/c7cs00045f

PERILLI, Daniele, Sara FIORI, Mirco PANIGHEL, Hongsheng LIU, Cinzia CEPEK, Maria PERESSI, Giovanni COMELLI, Cristina AFRICH a Cristiana DI VALENTIN. Mechanism of CO Intercalation through the Graphene/Ni(111) Interface and Effect of Doping. The journal of physical chemistry letters [online]. 2020, 11(20), 8887–8892. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.0c02447

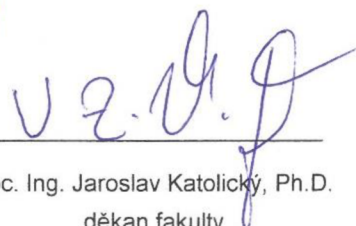
JAKUBITH, S., H. H. ROTERMUND, W. ENGEL, A. VON OERTZEN a G. ERTL. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence. Physical Review Letters. 1990, 65(24), 3013-3016. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.65.3013

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21.

V Brně, dne 23. 10. 2020



prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

V předložené bakalářské práci se zabývám studiem oxidace oxidu uhelnatého na platině pomocí Augerovy spektroskopie. V úvodu provedu deskripci fungování použitých metod. Dále teoreticky popíši zkoumanou reakci a uvedu měření pro lepší pochopení děje dané reakce. Poté navážu experimentální částí, kde se budu nejdříve zabývat růstem grafenových struktur. Na to navážu provedením in-situ pozorování dané reakce s přítomností grafenu a bez něho. Tato měření porovnáám a následně provedu analýzu složení povrchu během reakce. Na závěr vytvořím metodiku, pomocí které lze rozlišit jednotlivé molekuly na povrchu katalyzátoru.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

AES, SAM, SEM, oscilační katalytická reakce, oxidace oxidu uhelnatého

## **ABSTRACT**

In the presented bachelor thesis, I deal with the study of the oxidation of carbon monoxide on platinum using Auger spectroscopy. In the introduction, I will describe the used methods. Furthermore, I theoretically describe the investigated reaction and indicate the measurements for a better understanding of the reaction. Then I will establish an experimental part, where I deal with the growth of graphene structures. This will be followed up by performing in-situ observations of the reaction with and without the presence of graphene. These measurements I compare and then analyse the surface composition during the reaction. Finally, I will create a methodology that can distinguish the individual molecules on the surface of the catalyst.

## **KEYWORDS**

AES, SAM, SEM, oscillating catalytic reaction, oxidation of carbon monoxide

HRŮŽA, D. *Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině Augerovou spektroskopií*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 48 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.



## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci na téma „*Studium oxidace oxidu uhelnatého na platině Augerovou spektroskopií*“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně \_\_. května 2021

Dominik Hrůza





## **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval svému vedoucímu Ing. Petru Bátorovi, Ph.D. za vedení během vypracovávání mé bakalářské práce, za vytvoření příjemného kolegiálního prostředí a za odborné zaškolení na přístroj NanoSAM. Dále bych rád poděkoval kolegovi Antonínovi Jarošovi za zaškolení na přístroj UHV SEM a za spolupráci při řešení různorodých problémů. Poté bych rád poděkoval všem vyučujícím z ústavu fyzikálního inženýrství za jejich ochotu a vytvoření studia tak zajímavého a smysluplného. Na závěr bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu nejen během mého studia.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.



# OBSAH

ÚVOD .....	1
1 APARATURA UHV SEM .....	3
1.1 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP .....	3
1.2 MOTIVACE PRO UHV .....	4
1.3 INTERAKCE ELEKTRONOVÉHO SVAZKU SE VZORKEM .....	5
1.4 APARATURA UHV SEM.....	6
2 AUGEROVA ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE.....	7
2.1 AUGERŮV JEV.....	7
2.2 MĚŘENÍ POMOCÍ AES A SAM .....	8
2.3 APARATURA NANOSAM .....	9
3 HETEROGENNÍ KATALYTICKÁ OXIDACE CO .....	11
3.1 DEFINICE.....	11
3.2 ČASOPROSTOROVÉ OSCILACE .....	12
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	17
4.1 RŮST A ANALÝZA GRAFENU.....	17
4.1.1 POUŽITÉ VZORKY .....	17
4.1.2 EXPERIMENTY V ZAŘÍZENÍ UHV SEM .....	18
4.1.3 EXPERIMENTY V ZAŘÍZENÍ NANOSAM.....	22
4.2 HETEROGENNÍ KATALYTICKÁ OXIDACE CO.....	24
4.2.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	24
4.2.2 POZOROVÁNÍ V ZAŘÍZENÍ UHV SEM .....	25
4.2.3 POZOROVÁNÍ V ZAŘÍZENÍ NANOSAM .....	28
4.2.4 SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA .....	30
4.2.5 2D ANALÝZA .....	37
5 ZÁVĚR .....	41
LITERATURA.....	43
SEZNAM ZKRATEK.....	45
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	46
SEZNAM TABULEK.....	48



# ÚVOD

V dnešní době je věnována velká pozornost životnímu prostředí, globálnímu oteplování a vlivům, které způsobují změny klimatu. Z toho důvodu lze pozorovat sílící zájem o studium katalytických oxidací za účelem jejich vyšší účinnosti a tím snížení emisí prováděných procesů. Z daných reakcí se můžeme v běžném životě setkat například u katalyzátorů výfukových plynů aut. Dnešní široké analytické možnosti zkoumání mikrostruktur nám přináší nové poznatky při výzkumu povrchových struktur, díky kterým můžeme efektivněji pozorovat chování katalyzátorů při reakcích a tak snadněji optimalizovat procesy, ve kterých se uplatňují. Ve své práci se budu zabývat studiem heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého na platině, se kterým se můžeme setkat právě u automobilových katalyzátorů.

Katalytická oxidace oxidu uhelnatého na platině byla na pracovišti CEITECu nejprve pozorována v ultravakuovém mikroskopu (UHV SEM). Těchto pozorování jsem se účastnil společně s kolegou Antonínem Jarošem. Během pozorování reakce v tomto zařízení vyvstala potřeba identifikovat složení adsorbátů na povrchu platiny, aby bylo možné lépe interpretovat změny kontrastu v signálu sekundárních elektronů a tak lépe interpretovat chování reaktantů. Pro tuto analýzu jsem si vybral Augerovskou spektroskopii, která byla pro pozorování dané reakce diskutována v odborné literatuře pouze výjimečně, dokonce byla pro tuto analýzu označena za nevhodnou. Tato práce popisuje problematiku přenesení této reakce do Augerova mikroskopu a její následnou analýzu.

V první kapitole je vysvětlen princip měření pomocí UHV SEM. Druhá kapitola je zaměřena na Augerův jev a jeho využití při měření pomocí Augerova mikroskopu. Třetí kapitola poskytuje základní známé informace o zkoumané reakci. Ve čtvrté kapitole jsou prezentovány a diskutovány výsledky pozorování reakce pomocí UHV SEM a Augerova mikroskopu včetně vlivu přítomnosti grafenu na průběh reakce.



# 1 APARATURA UHV SEM

V této části bakalářské práce se zabývám principy a fungováním elektronového mikroskopu a jeho součástí, zejména popisem zařízení UHV SEM (Ultra-High Vacuum scanning electron microscope – ultra vakuový rastrovací elektronový mikroskop), na kterém jsem měřil ve výzkumném institutu CEITEC (Central European Institute of Technology – Středoevropský technologický institut).

## 1.1 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

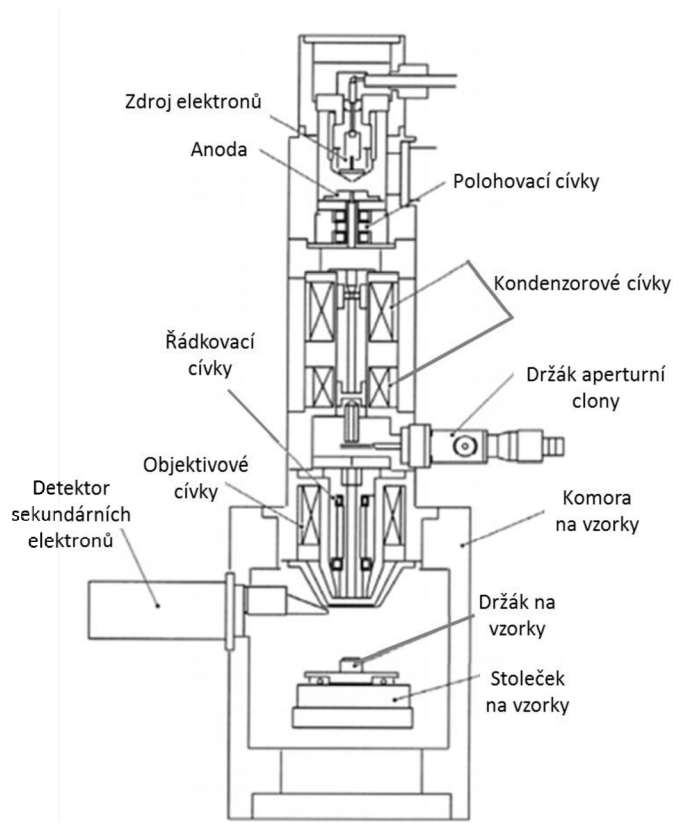
Začátky mikroskopie se začínají psát v 17. století, kdy Antonie van Leeuwenhoek sestrojil první optický mikroskop pro vědecké účely. Na přelomu 19. - 20. století začínají optické světelné mikroskopy dosahovat svého teoretického limitu rozlišení, který je dán vlnovou délkou světla. Z toho důvodu bylo potřeba vyvinout mikroskop, který by používal záření s menší vlnovou délkou než je světlo. K tomu došlo v roce 1931, kdy našli dva němečtí vědci Ernst Ruska a Max Knoll způsob, jak dosáhnout vyššího rozlišení než rozlišení světla. Začali používat elektrony namísto světla. Tímto okamžikem lze začít mluvit o počátku elektronové mikroskopie. [1]

Nyní zdůvodním příčiny lepšího rozlišení pro elektrony. Dle de Broglieho teorie můžeme považovat elektrony za vlny o frekvenci  $f = \frac{E}{h}$  a vlnové délce  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ , kde  $h$  je Planckova konstanta. Kinetická energie nerelativistického elektronu je  $E_k = \frac{1}{2}mv^2$  a potenciální energie elektronu v elektrickém poli je definovaná jako  $E_p = eU$ , kde  $e$  je náboj elektronu a  $U$  je napětí působící mezi elektrodami. Tento parametr lze v závislosti na požadovaném měření měnit. Z rovnosti  $E_k$  a  $E_p$  dostáváme vztah pro rychlost jako  $v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$ , ze kterého po následném dosazení do de Broglieho rovnice dostávám vlnovou délku nerelativistického elektronu urychleného elektrickým polem jako

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}. \quad (1.1)$$

Získaná rovnice (1.1) dostatečně přesně platí pro nerelativistické elektrony urychlené napětím  $U$ , které se běžně používá v rastrovací elektronové mikroskopii. Při dosazení známých konstant a nejčastěji používaného urychlovacího napětí v mých experimentech na zařízení UHV SEM, tj.  $U = 5 \text{ kV}$ , dostáváme vlnovou délku přibližně  $\lambda = 0,017 \text{ nm}$ . Při srovnání s vlnovou délkou světla, která se pohybuje v oblasti  $560 \text{ nm}$ , je důvod lepšího rozlišení elektronové mikroskopie při dosazení do Rayleighova kritéria zřetelný. Zde uvedené rovnice byly převzaty z [2], kde jsou uvedena podrobnější odvození použitých rovnic.

V tomto odstavci se budu zabývat konstrukcí rastrovacího elektronového mikroskopu. Tento mikroskop se skládá z několika částí, viz obrázek 1. V horní části tubusu najdeme elektronovou trysku, která produkuje elektrony a urychluje je na energetickou hladinu nejčastěji v rozmezí od 0,1 keV do 30 keV [3]. V další části tubusu nalezneme elektromagnetické čočky a clony, které slouží k zaostření elektronového svazku na vzorek. V dolní části tubusu jsou skenovací cívký, které umožňují přesnou fokusaci elektronového svazku na vzorek a skenování povrchu po řádcích a bod po bodu. Obraz poskytují detektory nacházející se v komoře, které nám umožňují pozorování v reálném čase. Nejčastěji se jedná o detektory sekundární elektronů a zpětně odražených elektronů. Vznikem detekovaných elektronů se budu zabývat v části 1.3 této práce.



Obrázek 1 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato a upraveno podle [3].

## 1.2 MOTIVACE PRO UHV

UHV je vyžadováno pro většinu povrchových experimentů ze dvou hlavních důvodů. Prvním důvodem je umožnit přípravu atomově čistých povrchů k následujícímu studiu a udržování daných povrchů po dobu experimentu ve stavu bez kontaminace. V praxi se udává, že při tlaku řádově  $10^{-4}$  Pa dojde k vytvoření jedné monovrstvy plynu ze zbytkové atmosféry během několika sekund. Při tlacích řádu  $10^{-7}$  Pa a nižších, což odpovídá tlaku UHV, dochází k vytvoření jedné monovrstvy v řádu hodin. Druhým důvodem je umožnit kvalitní pozorování zkoumaného vzorku. Střední volná dráha částice udává průměrnou vzdálenost, kterou částice (elektron, molekula...) urazí vakuem mezi srážkami s částicemi plynu ve zbytkové atmosféře. Srážkám je nutné zamezit z důvodu odchýlení od původní trajektorie z důvodu interakcí s okolním plynem. Střední volnou dráhu pro různé stupně vakua a hustotu plynu udává tabulka 1. Všechny níže uvedené hodnoty jsou přibližné a jsou obecně závislé na faktorech, jako je teplota a hmotnost molekuly. [4]

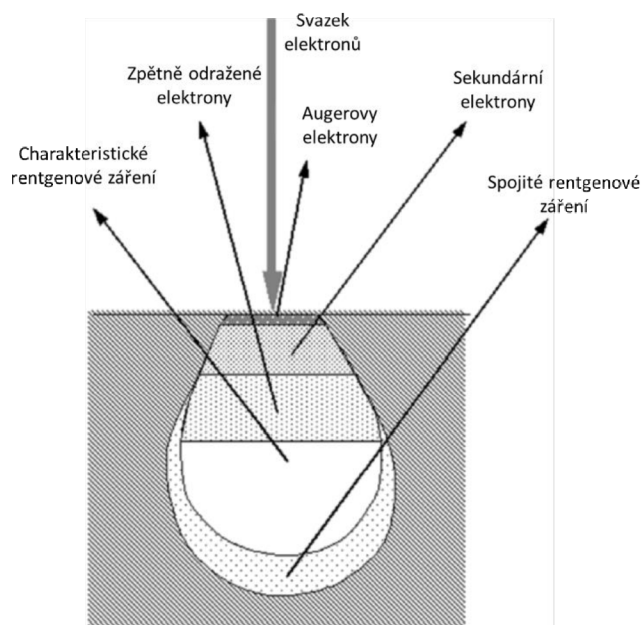
Tabulka 1 Střední volná dráha a hustota plynu pro různé stupně vakua. Převzato a upraveno z [4].

Stupeň vakua	Tlak [Pa]	Hustota plynu [ $\text{m}^{-3}$ ]	Střední volná dráha [m]
Atmosférické	$10^5$	$2 \cdot 10^{25}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Nízké	$10^2$	$3 \cdot 10^{22}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Střední	$10^{-1}$	$3 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Vysoké (HV)	$10^{-4}$	$3 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^1$
Ultra vysoké (UHV)	$10^{-8}$	$3 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^5$



### 1.3 INTERAKCE ELEKTRONOVÉHO SVAZKU SE VZORKEM

Vytváření obrazu v SEM je závislé na získávání signálů produkovaných interakcemi elektronového svazku se vzorkem. Tyto interakce přináší informace o fyzikálních a chemických vlastnostech zkoumaného vzorku a lze je rozdělit do dvou hlavních kategorií: interakce elastické a nepružné. Nejdříve popíšeme elastické neboli pružné interakce. Pružný rozptyl (druh interakce) je výsledkem vychýlení dopadajícího elektronu atomovým jádrem vzorku. Tento druh interakce je charakterizován zanedbatelnou ztrátou energie během srážky. Dopadající elektrony, které jsou pružně rozptýleny pod úhlem větším než  $90^\circ$ , se nazývají zpětně rozptýlené elektrony a poskytují užitečné informace o vzorku. Neelastický rozptyl nastává prostřednictvím různých interakcí mezi dopadajícími elektrony s elektrony a atomy vzorku. To vede k tomu, že elektron primárního svazku přenáší podstatnou energii na tento atom. Množství ztráty energie závisí na tom, zda jsou elektrony vzorku excitovány jednotlivě nebo kolektivně, a na vazebné energii elektronu k atomu. Výsledkem je vznik sekundárních elektronů, které jsou generovány během ionizace atomů vzorku pomocí excitací elektronů ze vzorku. Tyto elektrony jsou definovány jako elektrony s energií menší než 50 eV a lze je použít k zobrazení nebo analýze vzorku. Kromě těchto signálů, které se používají k vytvoření obrazu, se při dopadu elektronového svazku na vzorek vytvoří řada dalších signálů, jako například vznik Augerových elektronů (viz kapitola 2.1) a emise charakteristických rentgenových paprsků, viz obrázek 2. Všechny tyto jevy lze použít k další analýze topografie a složení povrchu. [3]



Obrázek 2 Druhy signálů uvolněných z preparátu po dopadu primárních elektronů. Převzato a upraveno podle [3].

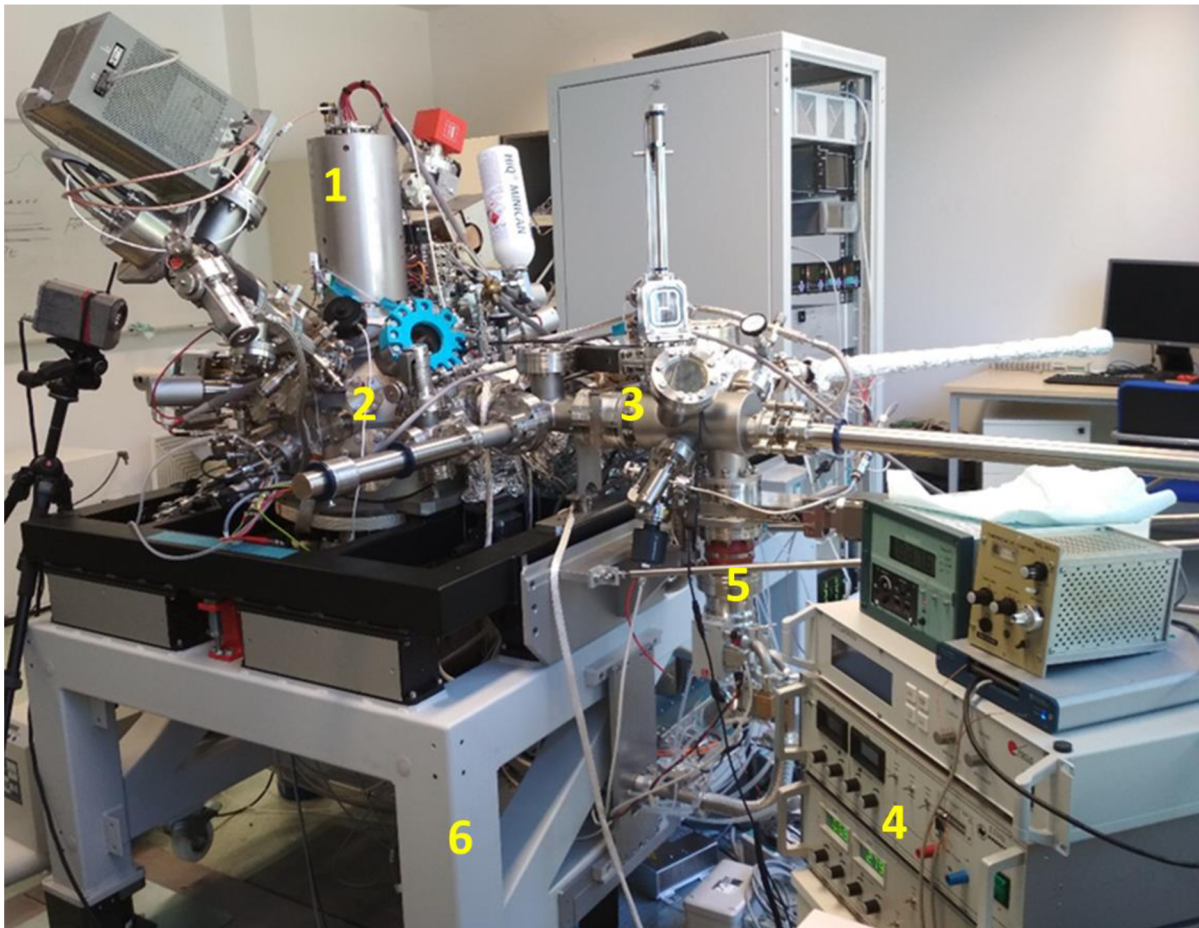
V tomto odstavci popíšeme interakce elektronů na povrchu vzorku. Ve většině případů elektrony proniknou do vzorku, místo toho, aby se okamžitě odrazily. Následně proniknou do určité vzdálenosti a až pak se srazí s atomem. Primární elektronový svazek vytváří takzvanou oblast primárního buzení, ve které se elektrony pohybují chaoticky. Daný chaotický pohyb lze popsat podle statistické metody simulace drah elektronu. Mezi nejznámější patří numerická metoda Monte-Carlo, která využívá pro popis pohybu náhodná čísla.[5] Velikost a tvar této oblasti primárního buzení závisí na energii elektronového svazku a atomovém čísle. Pokud zvyšují energii svazku, objem a hloubka průniku elektronů roste. Při zvyšování atomového čísla

vzorku, objem a hloubka průniku naopak klesá. To je způsobeno tím, že vzorky s vyšším atomovým číslem snižují průnik elektronů. [3]

## 1.4 APARATURA UHV SEM

V této podkapitole se budu zabývat popisem zařízení UHV SEM, na kterém jsem prováděl první část své praktické bakalářské práce.

Hlavní část přístroje tvoří analytická komora (2), která je osazena elektronovým mikroskopem a iontovým zdrojem elektronově-srážkového typu. Na tuto část navazuje preparační komora se zásobníkem vzorků. Díky této komoře je možné mít v zařízení více vzorků a v případě potřeby je vyměnit bez nutnosti jejich opuštění UHV. Dále navazuje základací komora (3), kterou se vkládají vzorky do zařízení. Všechny komory jsou od sebe odděleny ventily z důvodu udržení UHV při vkládání a odebírání vzorků. Čerpání tlaku je zajištěno turbomolekulárními (5) a iontovými vývěvami. Současný stav aparatury UHV SEM je zobrazen na obrázku 3.



Obrázek 3 Aparatura UHV SEM. 1 elektronový tubus s příslušenstvím, 2 analytická komora, 3 základací komora, 4 zdroj stejnosměrného proudu, 5 turbomolekulární vývěva, 6 antivibrační rám.

## 2 AUGEROVA ELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

Obsahem této kapitoly je popis Augerova jevu a jeho využití při měření pomocí metody AES (Auger Electron Spectroscopy – Augerova elektronová spektroskopie) a zařízení NanoSAM (Scanning Auger Microscope – Rastrovací Augerův mikroskop).

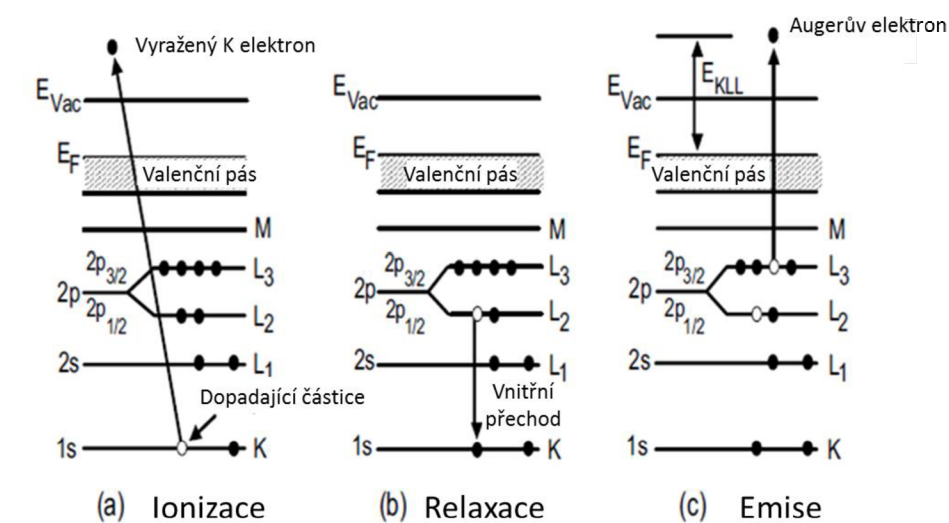
### 2.1 AUGERŮV JEV

Augerův jev je děj se třemi elektrony a probíhá ve 3 krocích. Nejdříve daný děj obecně definuji. Když svazek elektronů zasáhne pevný atom, uvolní se (vnitřní) elektron blízko jádra a vytvoří se ionizovaný atom. Elektron vnější vrstvy může vyplnit vzniklé volné místo ve vrstvě blíže k jádru. Po tomto přechodu bez záření může být přebytečná energie výsledného iontu excitovaného stavu odstraněna emitováním rentgenového záření, které tvoří základ pro analýzu rentgenové fluorescence, nebo Augerovými elektrony, které podrobně popíši v následující části své bakalářské práce.

Jak je uvedeno v [6], Augerův jev probíhá ve třech krocích. Prvním krokem je ionizace nevalenční vrstvy atomu. Zde je elektron blíže k jádru atomu vyražen vysokoenergetickým dopadajícím elektronem, čímž se zde vytvoří volné místo ve vrstvě A a získá se excitovaný ion. V této vrstvě vzniká volné místo (znázorněno v obrázku 4a). Toto volné místo je energeticky nestabilní, proto dochází k relaxaci, kde elektron z vyšší hladiny B klesá téměř okamžitě a bez zářivého přechodu zaplnit volné místo po vyraženém elektronu (znázorněno v obrázku 4b). Při přechodu elektronu z vyšší hladiny do nižší dochází k uvolnění energie, která odpovídá rozdílu daných hladin ( $E_A - E_B$ ). Za předpokladu, že není vyzářen foton, dochází k předání energie dalšímu elektronu. V posledním kroku dochází k odstranění přebytku energie z excitovaného stavu iontu pomocí vyražení Augerova elektronu z vrstvy C, který část energie použije na překonání vazebné energie a zbylá část energie se přemění na kinetickou (znázorněno v obrázku 4c). Kinetická energie vyraženého elektronu je přibližně:

$$E_k = E_A - E_B - E_C, \quad (2.1)$$

kde  $E_A$  je vazebná energie vrstvy, ze které byl excitovaný elektron,  $E_B$  je vazebná energie vrstvy, ze které elektron zaplní volné místo po vyraženém elektronu a  $E_C$  je vazebná energie vrstvy, ze které elektron pohltnou uvolněnou energii.



Obrázek 4 Schéma znázorňující Augerův jev ve třech krocích. Převzato a upraveno podle [6].

Rovnice (2.1) vyjadřuje, že energie Augerova elektronu je nezávislá na energii primárního záření a je závislá pouze na energii atomových hladin. Proto jsou měřené energie Augerových elektronů reprezentativní pro elementární složení povrchu vzorku.

Označování vrstev atomu písmeny A, B, C se jeví jako nepraktické, proto jsou stavy v Augerově elektronové spektroskopii označovány pomocí rentgenové notace (Tabulka 2). Daný energetický stav je charakterizován čtyřmi kvantovými čísly, tj.  $n$  (hlavní kvantové číslo),  $l$  (orbitální),  $s$  (spin) a  $m$  (magnetické).

Tabulka 2 Rentgenová notace stavů elektronové energie, kde  $j$  symbolizuje celkový kvantový moment hybnosti a XPS je rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Převzato a upraveno podle [6].

Kvantová čísla			Symbol vrstvy	Augerova notace	Notace XPS
$n$	$l$	$j$			
1	0	1/2	$^2S_{1/2}$	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	$^2S_{1/2}$	$L_1$	$2s_{1/2}$
2	1	1/2	$^2P_{1/2}$	$L_2$	$2p_{1/2}$
2	1	3/2	$^2P_{3/2}$	$L_3$	$2p_{3/2}$
3	0	1/2	$^2S_{1/2}$	$M_1$	$3s_{1/2}$
3	1	1/2	$^2P_{1/2}$	$M_2$	$3p_{1/2}$
3	1	3/2	$^2P_{3/2}$	$M_3$	$3p_{3/2}$
3	2	3/2	$^2D_{3/2}$	$M_4$	$3d_{3/2}$
3	2	5/2	$^2D_{5/2}$	$M_5$	$3d_{5/2}$

## 2.2 MĚŘENÍ POMOCÍ AES A SAM

Pomocí měření metodou AES získám závislost počtu elektronů na jejich kinetické energii. Tuto závislost lze zobrazit dvěma různými způsoby. V prvním způsobu, který nazýváme přímou formou, je celkový signál měřen jako funkce kinetické energie elektronů opouštějící vzorek. Ve druhém způsobu, který nazýváme derivační formou, je měřena derivace celkového elektronového signálu jako funkce kinetické energie. Tímto způsobem lze zvýraznit Augerův signál potlačením pozadí v důsledku sekundárních a zpětně rozptýlených elektronů. Jak je uvedeno v podkapitole 2.1, kinetické energie Augerových elektronů jsou charakteristické pro každý emitující atom. Měření kinetických energií Augerových elektronů lze použít k identifikaci prvků přítomných na povrchu vzorku (povrchem je myšleno prvních 2-10 atomových vrstev), viz obrázek 2 [7]. Na přístroji NanoSAM, na kterém jsem měřil data pro svou bakalářskou práci, lze zobrazit spektrální závislost pro zvolenou oblast zájmu, pro přímkou a pro bod. Volba rozsahu energií je volitelná, proto lze změřit celé spektrum nebo pouze část, kde se nachází pík hledaného prvku a tím zvýšit rychlost měření.

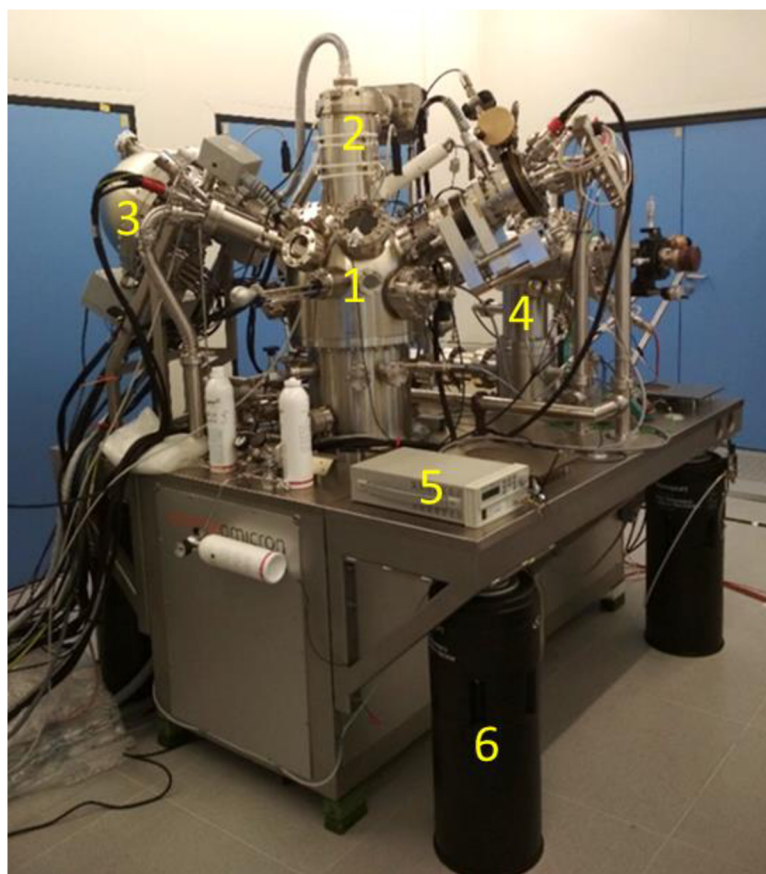
Pomocí měření přístrojem NanoSAM lze získat prostorové rozložení vybraného prvku skenováním povrchu podobně jako u SEM, ale s tím rozdílem, že na vytvoření obrazu použiji pouze signál specifických energií. Dané specifické energie získám ze spektra naměřeného metodou AES nebo z tabulizovaných hodnot pro určité prvky. Dále je třeba změřit pozadí daného Augerova píku tvořeného sekundárními a zpětně odraženými elektrony. Pozadí

je vhodné před i za Augerovým píkem. Jako výstup dané metody je mapa relativní koncentrace hledaného prvku. Jako hlavní nevýhodou této metody je vysoká časová náročnost pro vytvoření mapy s vysokých rozlišením. Z toho důvodu je třeba umístit vzorek do UHV, aby nedocházelo ke kontaminaci povrchu atmosférickými plyny během analýzy, a zamezit pohybu zkoumaného povrchu po dobu měření. Na zařízení NanoSAM lze nastavit rozlišení od 20x15 px do 3072x2304 px, dále nastavit krok, se kterým bude probíhat měření píku a pozadí, a jakou metodou bude pozadí odečteno.

## 2.3 APARATURA NANOSAM

V této podkapitole se budu zabývat popisem zařízení NanoSAM od společnosti Scienta Omicron, na kterém jsem zpracovával druhou část své praktické části bakalářské práce.

Hlavní část tohoto přístroje tvoří analytická komora (1), které je osazena elektronovým mikroskopem (2) a hemisférickým analyzátozem (3), který slouží k detekci Augerových elektronů. V analytické komoře nalezneme také zásobník pro 12 vzorků. Na analytickou komoru navazuje preparační komora (4), kde vzorky lze dále upravovat. Všechny komory jsou od sebe odděleny ventily pro udržení tlaku při manipulaci a úpravě vzorků. Ovládání držáku na vzorky v analytické komoře je pomocí joysticku, který nám umožňuje pohyb v osách x, y a z. Čerpání tlaku pomocí turbomolekulárních a iontových vývěv, antivibrační rám (6) a chlazení přístroje je ovládáno pomocí dotykového displeje. Zbylé procesy jsou řízeny pomocí počítače. Současný stav aparatury NanoSAM je na obrázku 5.



Obrázek 5 Aparatura NanoSAM: 1 analyzáční komora, 2 elektronovým mikroskopem s příslušenstvím, 3 hemisférický analyzátor, 4 preparační komora, 5 zdroj stejnosměrného proudu, 6 antivibrační rám.



### 3 HETEROGENNÍ KATALYTICKÁ OXIDACE CO

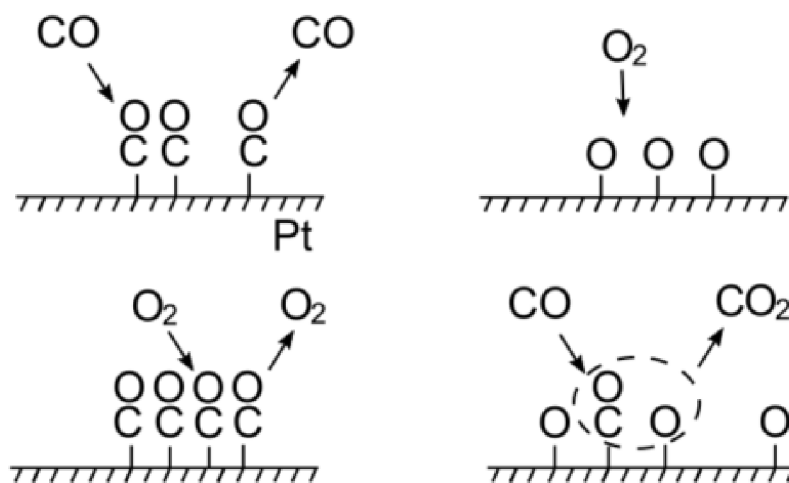
V této kapitole se budu zabývat heterogenní katalytickou oxidací oxidu uhelnatého, kterou nejdříve definuji. Poté popíšu měření a analýzy dané reakce pomocí různých metod.

#### 3.1 DEFINICE

Katalytickou oxidaci oxidu uhelnatého lze definovat jako změnu oxidu uhelnatého na oxid uhličitý za přítomnosti katalyzátoru, jako je například platina nebo palladium. Mechanismus této reakce se řídí Langmuir-Hinshelwoodovým schématem, popsáním následujícími třemi rovnicemi:



kde *ad* (= adsorbed) značí atom nebo molekulu ležící na povrchu a \* označuje volné místo pro adsorpci [8]. Rovnice (3.1) popisuje změnu molekuly CO volně se pohybující v atmosféře na CO adsorbující na povrchu a rovnice (3.2) popisuje změnu molekuly O<sub>2</sub> volně se pohybující v atmosféře na 2O adsorbující na povrchu. Rovnice (3.3) vyjadřuje přeměnu adsorbovaného CO a O na CO<sub>2</sub>, který se z povrchu uvolní. Názorná schématická interpretace rovnic (3.1), (3.2) a (3.3) je zobrazena na obrázku 6, kde v prvním sloupci je zobrazen pro povrch pokrytý molekulami CO a ve druhém po pokrytí molekulami kyslíku.



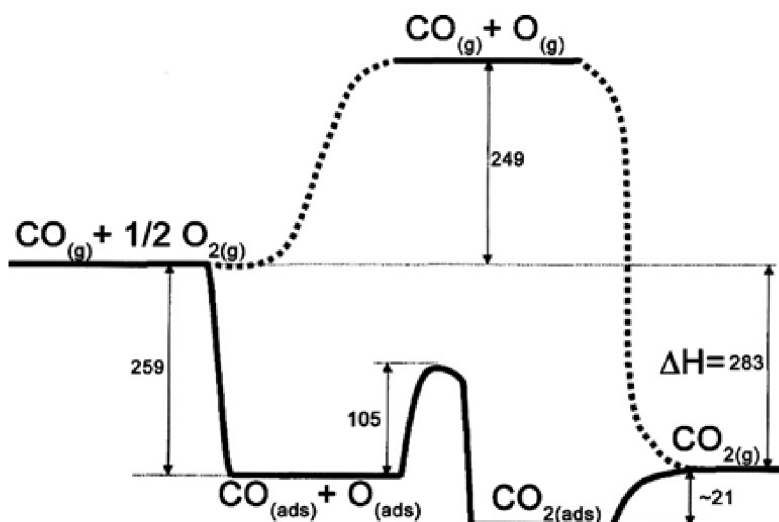
Obrázek 6 Schématický mechanismus oxidace oxidu uhelnatého. V prvním sloupci je zobrazeno pokrytí povrchu oxidem uhelnatým, který působí jako inhibitor pro adsorpci kyslíku. Ve druhém sloupci je znázorněn mechanismus vzniku oxidu uhličitého z povrchu pokrytým molekulami kyslíku. Upraveno podle [9].

Daná heterogenní katalytická reakce probíhá dle [10] v následujících krocích:

- 1) Adsorpce reaktantů na povrchu pevné látky, kterou lze dále rozdělit na fyzisorpce – přilnutí molekuly k povrchu bez vytvoření chemické vazby (2-10 kJ·mol<sup>-1</sup>) a chemisorpce – vazba chemickou interakcí s energií výrazně nad 50 kJ·mol<sup>-1</sup>.
- 2) Difúze reaktantů na povrchu.
- 3) Rozbití některých vazeb reaktantů (disociace adsorbovaného O<sub>2</sub> na povrchu katalyzátoru)

na dva atomy  $O_{ad}$ ). 4) Vytvoření nových vazeb za vzniku molekul produktu  $CO_2$   $ad$ . 5) Desorpce produktu z povrchu a difúze do plynné.

Zánik starých vazeb a vznik nových vazeb je spojen se změnou energie. Energie pro překonání energetické bariéry je obvykle poskytována prostřednictvím tepelné energie  $kT$ , kde  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  teplota. Energetický graf pro oxidace na Pt katalyzátoru a za jeho nepřítomnosti je vyobrazen na obrázku 7. Zde je zřejmé, že nekatalytická cesta je energeticky náročnější než katalytická cesta. Během katalytické cesty se sníží aktivační energie, která je potřebná ke spuštění a proběhnutí reakce. Tato reakce je poté vedena jinou cestou než bez katalyzátoru. Katalyzátor je poměrně specifický. Navíc má výhodu, že po provedení reakce z ní vyjde v neporušeném stavu a reakci nijak v rámci složení neovlivňuje.



Obrázek 7 Schematický energetický diagram pro oxidaci oxidu uhelnatého na platinovém katalyzátoru (dolní cesta), kde  $g$  značí molekulu v plynné formě a  $ads$  značí adsorbovanou molekulu na povrchu katalyzátoru. Energie jsou uvedeny v  $kJ \cdot mol^{-1}$ . Převzato a upraveno z [11].

Daná reakce tvořící oscilace na povrchu, viz obrázek 7, patří do nelineární dynamiky a lze ji popsat reakčně-difuzní rovnicí ve tvaru:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(\lambda, u) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad (3.4)$$

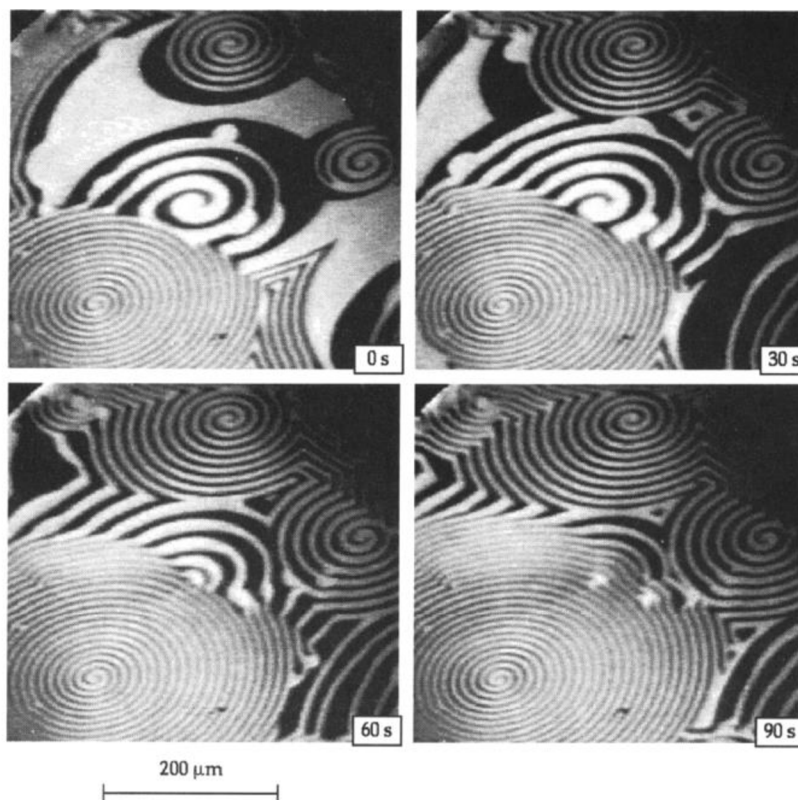
kde  $c$  značí vektor koncentrace různých chemických prvků a  $\lambda$  označuje sadu parametrů jako je teplota, tlak atd. Dále  $F$  symbolizuje kinetickou část rovnice, zatímco difuzní část rovnice popisuje difúzní koeficient  $D$  a gradient koncentrace  $c$ . [8]

### 3.2 ČASOPROSTOROVÉ OSCILACE

Na první pohled by se mohlo zdát, že vytváření struktur uspořádaných v prostoru a čase je v rozporu s druhým zákonem termodynamiky a s tím, že všechny spontánní procesy musí být spojeny se zvýšením entropie. Tuto kontradikci lze snadno vysvětlit, protože výše uvedené tvrzení platí pouze pro izolované systémy, zatímco kinetické oscilace a chemické vlny se vyskytují v otevřených systémech, kde konstantní tok energie a hmoty udržuje systém daleko od termodynamické rovnováhy. [8]

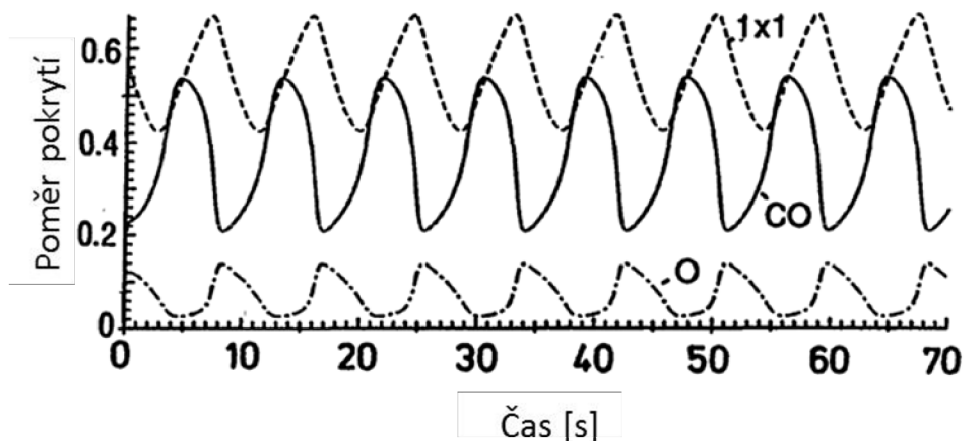


Časoprostorové oscilace na povrchu platiny jsou zobrazeny na obrázku 8, kde tmavé plochy jsou pokryté kyslíkem, zatímco světlejší místa jsou pokryta oxidem uhelnatým. [8]



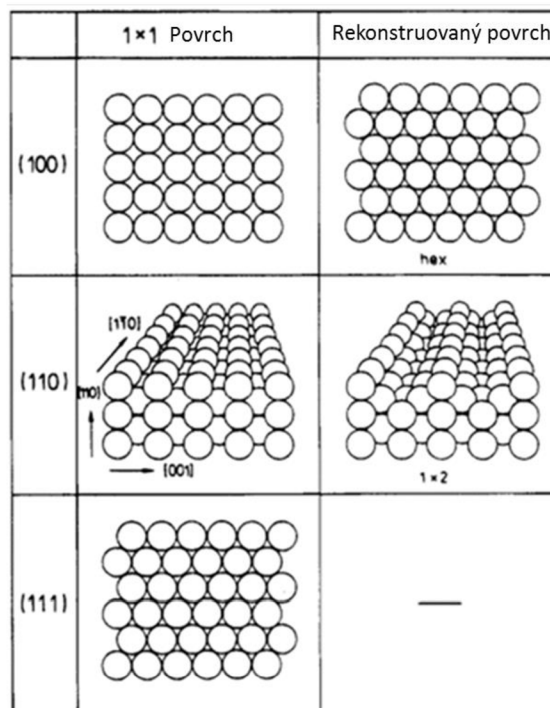
Obrázek 8 Snímek z PEEM demonstrující časový vývoj spirál s odlišnými periodami rotace a vlnovými délkami během oxidace oxidu uhelnatého na Pt (110):  $T = 448 \text{ K}$ ,  $p_{\text{CO}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mBar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mBar}$ . Převzato z [8].

Za předpokladu, že systém vykazuje časové oscilace jako celek, tak stavové veličiny, jako například povrchové koncentrace adsorbátoru, nejsou závislé pouze na čase, ale také na prostorové souřadnici  $r$ . Matematicky to lze vyjádřit pomocí rovnice (3.4). Na obrázku 9 lze pozorovat, že s oscilační dynamikou reakce je možné pozorovat změny koncentrace kyslíku a oxidu uhelnatého v místě měření. Zároveň během reakce dochází k rekonstrukci povrchu platiny z  $1 \times 1$  na  $1 \times 2$ . Touto problematikou se budu dále zabývat v následujících odstavcích.



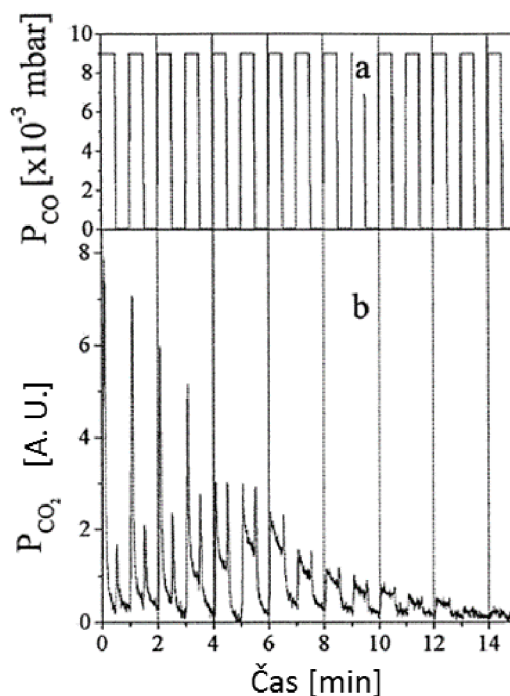
Obrázek 9 Simulace oscilační kinetiky oxidace oxidu uhelnatého na povrchu Pt (110). Převzato a upraveno z [9].

Nyní o rekonstrukci povrchu. Rekonstrukce povrchu závisí na typu krystalu, který se pro měření používá. Strukturální modely tří rovin Pt s nízkým indexem jsou zobrazeny na obrázku 10. Pro otevřené roviny (100) a (110) probíhá rekonstrukce povrchu na kvazi-hexagonální (označeno hex) a 1 x 2. Uzavřená rovina (111) je vůči rekonstrukci stabilní. Rekonstrukci povrchu Pt (100) a Pt (110), lze reverzibilně zvedat určitými adsorbáty, jako je například CO, NO, atd. Jedná se o fázový přechod indukovaný adsorbátem, který je řízen kritickým pokrytím adsorbátu. Jak lze vidět na obrázku 9 v čase 5 s, povrch 1x1 je pokrytý oxidem uhelnatým. Vázáním kyslíku na povrch a spotřebovávání oxidu uhelnatého v důsledku katalytické aktivity dochází k rekonstrukci do hexagonálního tvaru, jak lze vidět například v intervalu 5 až 8 s. Pro povrch 1x2 má kyslík nižší koeficient ulpění, rozmezí od 0,3 do 0,4, proto zde dochází nárůstu množství vázaného oxidu uhelnatého na povrchu a zpětné rekonstrukci povrchu do počátečního stavu 1x1. Pro tento stav je koeficient ulpění 0,5 až 0,6. Na tento povrch se naváže kyslík a daná katalytická reakce se cyklicky opakuje. Ačkoliv základní mechanismus je pro povrchy Pt (100) a Pt (110) totožný, velmi silně se liší jejich oscilační vlastnosti. U povrchu (100) lze typicky sledovat pouze nepravidelné oscilace, zatímco pro povrch Pt (110) lze sledovat pravidelné tvary vln až po harmonické oscilace jako na snímku 8. [8]



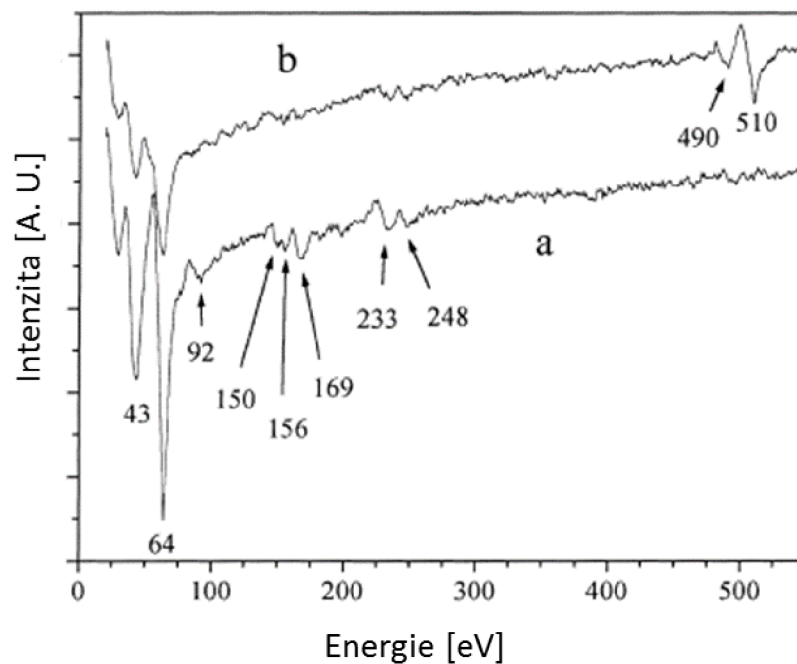
Obrázek 10 Rekonstruované a nerekonstruované povrchy pro tři roviny s nízkým indexem Pt. Převzato a upraveno z [8].

Rekonstrukci povrchu během reakce lze změřit nebo dokázat různými způsoby. Vzhledem k tématu mé bakalářské práce volím přístup s využitím zařízení AES a TDS (= thermal desorption spectroscopy – teplotní desorpční spektroskopie). V článku [12] byly měřeny různé druhy oxidů na Pt (100) během oxidace za sníženého tlaku. Měření bylo provedeno v následujících krocích. Nejdříve byl povrch střídáním žhacích cyklů a odprašováním vyčištěn. Čistota povrchu zde byla testována pomocí Augerova spektra, viz obrázek 13. Poté byl povrch zahřát na teplotu 473 K a byl přidán kyslík za parciálního tlaku  $9,0 \times 10^{-2}$  mbar. Poté byl oxid uhelnatý dávkován s periodou 1 min v poměru CO ku O<sub>2</sub> roven 0,1. Parciální tlak oxidu uhličitého byl následně měřen pomocí hmotnostní spektrometrie. Měření je zobrazeno na obrázku 11.



Obrázek 11 Dávkování oxidu uhelnatého po 1 minutě: a) signál oxidu uhelnatého z regulátoru průtoku; b) parciální tlak oxidu uhličitého uvnitř reakční komory uvedený v libovolných jednotkách. Převzato a upraveno z [12].

Na začátku měření v čase 0 minut se produkuje oxid uhličitý se zvyšujícím se tlakem oxidu uhelnatého dle očekávání, což naznačuje, že vzorek je katalyticky aktivní. Od určitého poměru CO/O<sub>2</sub> je vzorek transformován z katalyticky aktivního stavu převážně pokrytého kyslíkem, na povrch pokrytý pouze oxidem uhelnatým. Tento stav povrchu se nazývá otrávený, protože hustá vrstva oxidu uhelnatého inhibuje adsorpci kyslíku. Když se oxid uhelnatý poprvé po půl minutě vypne, tlak oxidu uhličitého nejdříve zůstane nízký a poté rychle stoupá. Po dosažení maxima vykazuje postupný pokles. Výška píku druhého maxima je zřetelně nižší než výška prvního maxima. To lze vysvětlit tím, že povrch Pt zůstává otrávený, dokud tlak oxidu uhelnatého neklesne pod druhý kritický poměr CO/O<sub>2</sub>. V tomto bodě povrch přechází na katalyticky aktivní povrch, což způsobí, že tlak oxidu uhličitého rychle stoupne. Mezitím tlak oxidu uhelnatého neustále klesá, což způsobí, že tlak oxidu uhličitého také poklesne po dosažení maximální hodnoty. Dále lze říci, že maximální hodnota tlaku oxidu uhličitého pozorovaná při zapnutí oxidu uhelnatého v cyklu jasně klesá s každou svou periodou. Naopak, maximální tlak oxidu uhličitého pozorovaný při prvním vypnutí oxidu uhelnatého se s každou periodou zvyšuje. Teprve poté, co oba vrcholy dosáhnou podobné výšky, oba klesají podobně. Z toho lze vyvodit, že změna povrchu je postupná a kontinuální s každým svým cyklem a postupně dochází k deaktivaci povrchu. Po měření bylo naměřeno Augerovo spektrum, které vykazovalo dva další píky při 490 eV a 510 eV. Tyto píky lze identifikovat jako kyslík, viz obrázek 12. Měření pomocí TDS vykazovalo dvě desorpční maxima lokalizovaná přibližně na 1020 K a 1160 K. Z důvodu, že vytvořený kyslík nemohl být odstraněn vystavením oxidu uhelnatému o parciálním tlaku  $9,0 \cdot 10^{-1}$  Pa a při 473 K po dobu 30 minut, lze říci, že došlo k vytvoření povrchového oxidu. [12]



Obrázek 12 Augerovo spektrum čistého povrchu Pt (100) (a), a po 20 minutách cyklické oxidace oxidem uhelnatým při 473 K (b). Čísla označují umístění minimální polohy píku a intenzita je uvedena v libovolných jednotkách. Převzato a upraveno z [12].

Z důvodu přítomnosti velkého množství kyslíku na povrchu deaktivovaného katalyzátoru a jeho silnému vázání na povrch (kyslík je stabilní vůči oxidu uhelnatému) lze říci, že se jedná o povrchový oxid. Tento oxid nemohl být dle zde provedených měření vytvořen pouhým vystavením povrchu kyslíkem, ale byl vytvořen pouze během oxidace oxidu uhelnatého. Jako nejpravděpodobnější vysvětlení se jeví restrukturalizace povrchu, která umožňuje kyslíku proniknout pod povrch. [12]

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část rozdělím do dvou hlavních částí, ve kterých se budu nejdříve zabývat růstem a analýzou grafenu. Zde objasním vytváření různých grafenových útvarů a provedu analýzu vytvořených grafenových struktur. Poté přejdu k heterogenní katalytické oxidaci, kde objasním průběh dané reakce a provedu analýzy. Na závěr uvedu měření rozložení jednotlivých reaktantů na povrchu vzorku pomocí AES.

### 4.1 RŮST A ANALÝZA GRAFENU

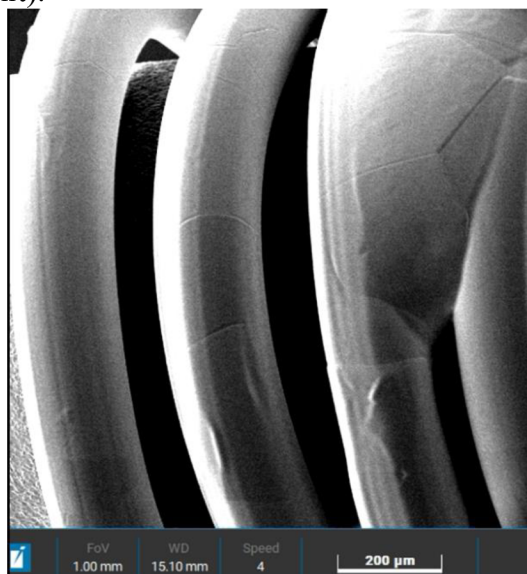
Experimentální část své bakalářské práce zahájím pozorováním a následnou analýzou růstu grafenu na platině pomocí zařízení UHV SEM (viz 1.4) a NanoSAM (viz 2.3).

#### 4.1.1 POUŽITÉ VZORKY

Nejdříve se budu zabývat výrobou a popisem vzorků pro pozorování růstu grafenu v zařízení UHV SEM, poté uvedu vzorek použitý pro pozorování v zařízení NanoSAM.

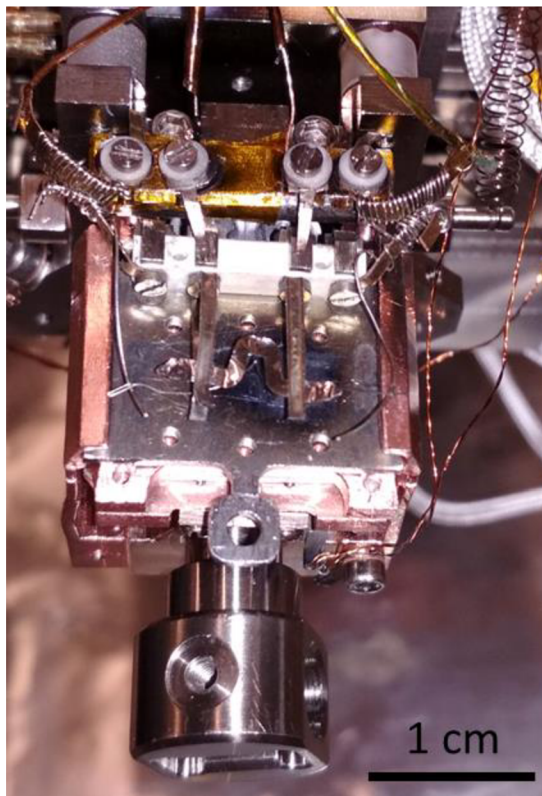
Vzorky pro pozorování růstu grafenu se skládaly z wolframového vlákna, které bylo vodivě spojeno s keramickou trubičkou (druh  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Na danou trubičku se následně namotal platinový drátek o průměru 0,1 mm. Poté byl daný vzorek umístěn do analytické komory, kde byl následně vyčištěn. Nejčastější postup čištění probíhal následujícím způsobem. Do komory byl napuštěn vodík o parciálním tlaku  $\sim 10^{-5}$  Pa, kyslík o parciálním tlaku  $\sim 10^{-4}$  Pa a následně odporově ohřívám proudem v rozmezí od 2 – 3,5 A v závislosti na vzorku. V případě přetrvávajících nečistot bylo možné vzorek upravit pomocí argonového naprašování.

Výše popisovaný vzorek (viz obrázek 13) měl několik výhod a nevýhod ve srovnání se vzorkem pro pozorování katalytické reakce zobrazen na obrázku 22. Mezi hlavní výhody patřila časově méně náročná příprava a větší stabilita vzorku vůči ztrátě kontaktu při manipulaci v komoře. Mezi hlavní nevýhody daného vzorku patří malá plocha pozorování, obtížnější kompenzování kontrastu při pohybu po ohnutém drátku a nutný nenulový ohřívací proud pro pozorování vzorku z důvodu omezení vodivosti keramiky a následného nabíjení drátu (drát nebylo možné uzemnit).



Obrázek 13 Namotaný platinový drátek na keramické trubičce po proběhlém procesu čištění.

Vzorek včetně uchycení pro pozorování v zařízení NanoSAM je na obrázku 14. Zde bylo nutné oproti tovární verzi změnit parametry plíšků, mezi které se uchytil platinový vzorek. To jsem učinil z důvodu větší stability vzorku vůči ztrátě kontaktu. Nové uchycení jsem navrhl v programu AUTOCAD a nechal si ho od Ing. Michala Potočky, Ph.D. vyříznout na laserové řezačce. Dále jsem zde přidal termočlánek pro měření teploty vzorku.



Obrázek 14 Paletka se vzorkem umístěna na stolku během opravy daného zařízení.

Čištění vzorku pro NanoSAM probíhalo následujícím způsobem. Nejdříve byl vzorek ve vakuu zahříván proudem až 5 A. Po prvním čištění byl do komory napuštěn kyslík o parciálním tlaku v oblasti  $1 \cdot 10^{-6}$  Pa a proces se zahříváním byl opakován až do vyčištění pozorovaného vzorku. Největším úskalím daného procesu a všech dalších měření na zařízení NanoSAM, které dále uvedu, byla nutnost zachování tlaku nižšího než  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa. Při vyšších tlacích by mohlo dojít k poškození detektorů a měrek, popřípadě výraznému snížení jejich životnosti.

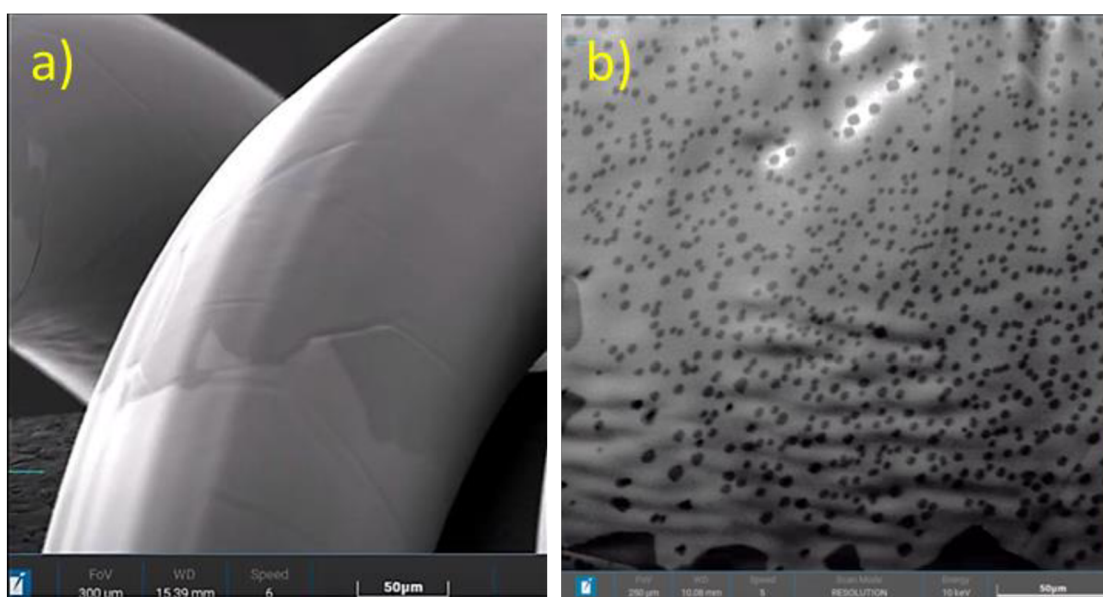
#### 4.1.2 EXPERIMENTY V ZAŘÍZENÍ UHV SEM

První experiment, který jsem na vzorku uvedeném na obrázku 13 prováděl, je růst grafenu. Tento růst nejdříve stručně objasním a pomocí provedených měření vysvětlím. Na závěr uvedu postup růstu monovrstvy grafenu s jeho Ramanovu analýzou.

Metodu, kterou jsem pro růst používal, je metoda CVD (chemical vapor deposition – chemická depozice z par). Spočívá v tom, že do komory připouštím určitý prekurzor, v mém případě etylen. Etylen je následně termálně rozkládán do jeho základních složek, což je v tomto případě vodík a uhlík. Pro rozklad hraje důležitou roli substrát, který působí jako katalyzátor dané reakce. V mém případě se jedná o platinu z několika důvodů. Jako prvním důvodem je

vyšší teplota tání platiny (1768 °C), což mi umožňuje se bez starostí pohybovat při typické růstové teplotě grafenu, tj. 1000 – 1050 °C [13]. Jako další důvod jejího využití je možnost růstu grafenu dvěma různými způsoby, a to segregací z objemu a povrchovou depozicí. Pro představu, rozpustnost uhlíku v platině při teplotě 1000 °C je 1,14 % [14].

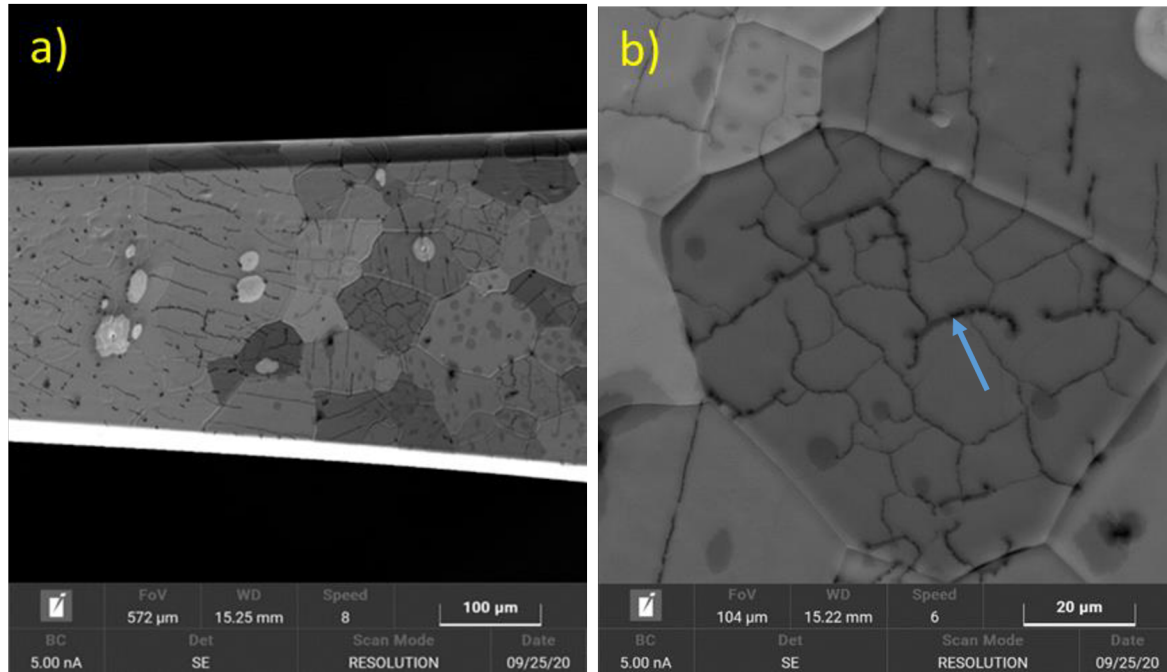
Nyní se pokusím oba způsoby růstu více rozvést. S převažující povrchovou depozicí uhlíku na povrchu platiny se můžeme setkat na obrázku 15 a), kde je zobrazen růst monovrstvy grafenu. Daný vzorek byl při parciálním tlaku  $6 \cdot 10^{-4}$  Pa pomocí proudu zahříván nad růstovou teplotu grafenu po dobu 10 minut. Této teplotě odpovídal proud 2,70 A. Poté byl vzorek chlazen poklesem proudu rychlostí 0,001 A/s. Při pomalém chlazení lze pozorovat, že uhlík má dostatek času zaujmout energeticky výhodnější místa na okrajích grafenového povrchu, a tím způsobit růst jeho monovrstvy bez vzniku více vrstev. V tomto případě nelze pouhým in-situ pozorováním jednoznačně určit, v jakém poměru je růst pomocí segregace a povrchové depozice [13]. Na obrázku 15 b) je zobrazena monovrstva grafenu pokrytá grafenovými ostrůvkami. V tomto experimentu jsem nejdříve na daném místě narostl monovrstvu grafenu při parciálním tlaku  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa. Při úplném pokrytí pozorovaného místa monovrstvou grafenu, jsem proud skokově snížil o 0,4 A. Tento skok způsobil vznik jednotlivých grafenových ostrůvků. Způsob vzniku lze vysvětlit několika způsoby. Jako nejpravděpodobnější vzhledem k mému experimentu se mi dle [13] jeví vznik pomocí segregace uhlíku z platiny. Skokové ochlazení vzorku způsobí přesycení uhlíku v platině, který následně segreguje pod první vrstvou grafenu. Z těchto měření lze obecně říct, že rychlé zchlazování vzorku se nehodí na tvorbu dvojvrstevnatého grafenu bez přítomnosti více jeho vrstev.



Obrázek 15 (a) jednovrstevný grafen; (b) grafenové ostrůvky na první vrstvě grafenu.

Jako dalším důkazem, že uhlík v případě více vrstev segreguje z platiny, je tvorba tzv. vrásek, viz obrázek 16. Vrásky vznikají při nižších teplotách kvůli nesouladu koeficientů tepelné roztažnosti grafenu a substrátu. Tyto vrásky mohou mít délku v rozmezí od nanometrů až po mikrometry a výšku několika nanometrů [15]. Z toho důvodu si lze vrásky představit jako přeložený grafen. Při bližším pohledu na obrázek 16 b) lze pozorovat, že v okolí některých vrásek se vytvořil mnohavrstevný grafen (modrá šipka). Z důvodu nižší teploty je tedy nepravděpodobné, že by tento grafen vznikl termickým rozkladem etylenu. Zobrazený snímek vznikl vytvořením první vrstvy grafenu na sledovaném místě s parciálním tlakem etylenu

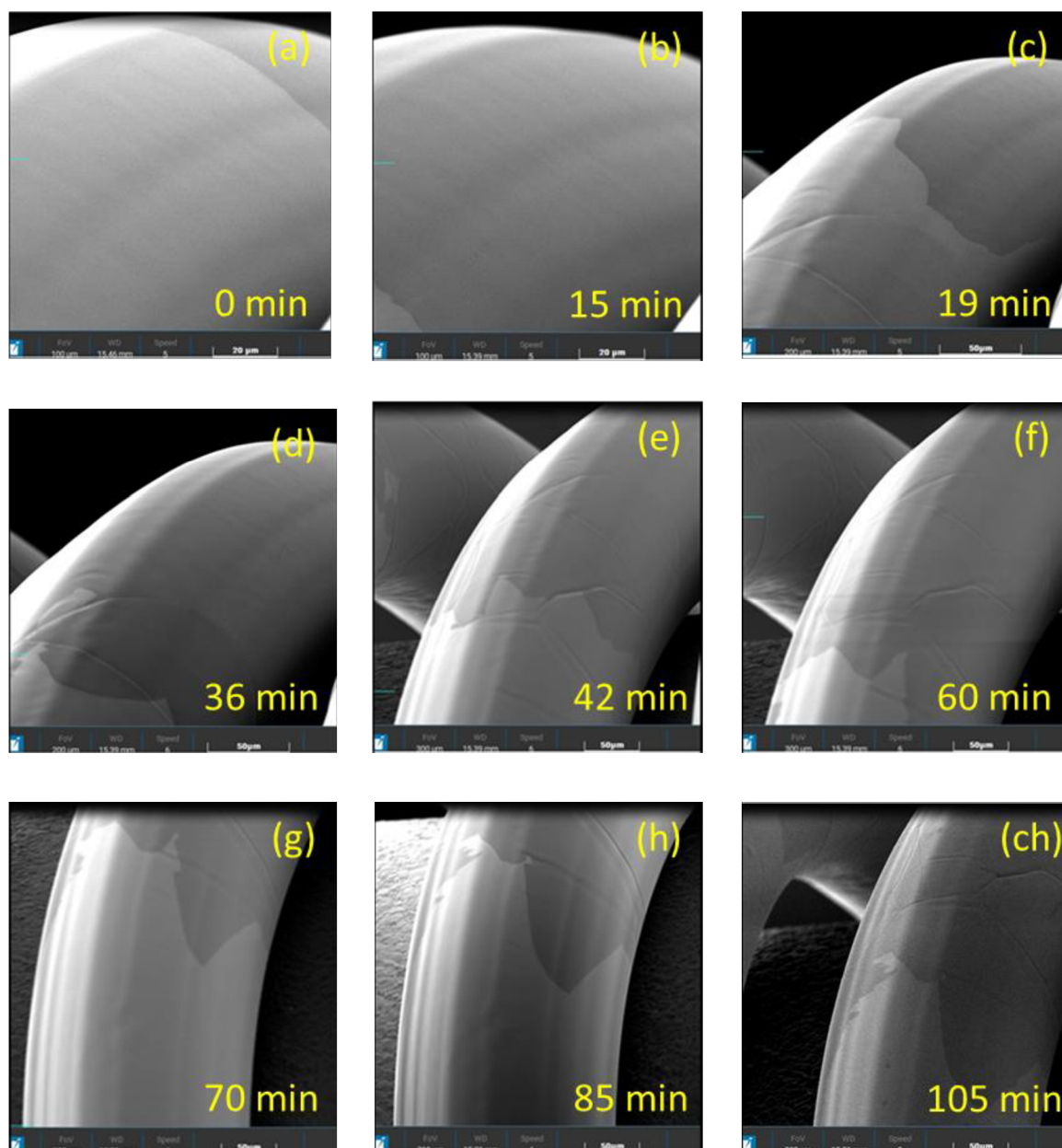
$4 \cdot 10^{-4}$  Pa. Poté jsem etylem z komory vyčerpál a snižoval jsem proud z 1,50 A na 1,00 A rychlostí 0,005 A/s. Využití těchto grafenových vrásek můžeme najít u chemických reakcí, kde mohou hrát roli pro transport molekul mezi povrchem grafenu a platiny. Problematika vlivu vrásek na chemické reakce je více rozvedena v odborné literatuře uvedené v mém seznamu použité literatury pod číslem [15].



Obrázek 16 a) vrásky na povrchu platiny; b) zvětšené zrnó z obrázku a).

Nyní se budu zabývat časovým vývojem růstu monovrstvy grafenu na platině. Nejdříve byl vzorek při parciálním tlaku  $6 \cdot 10^{-4}$  Pa zahříván pomocí proudu nad růstovou teplotu grafenu po dobu 10 minut. Této teplotě odpovídal proud 2,70 A. Poté byl vzorek chlazen poklesem proudu rychlostí 0,001 A/s až do hodnoty proudu 1,80 A, kdy byl růst ukončen. Následně proběhlo zchlazení do pokojové teploty rychlostí 0,01 A/s bez větší změny. V příložených obrázcích 17 a)-ch) lze pozorovat, že dynamika růstu se s časem a poklesem proudu mění.



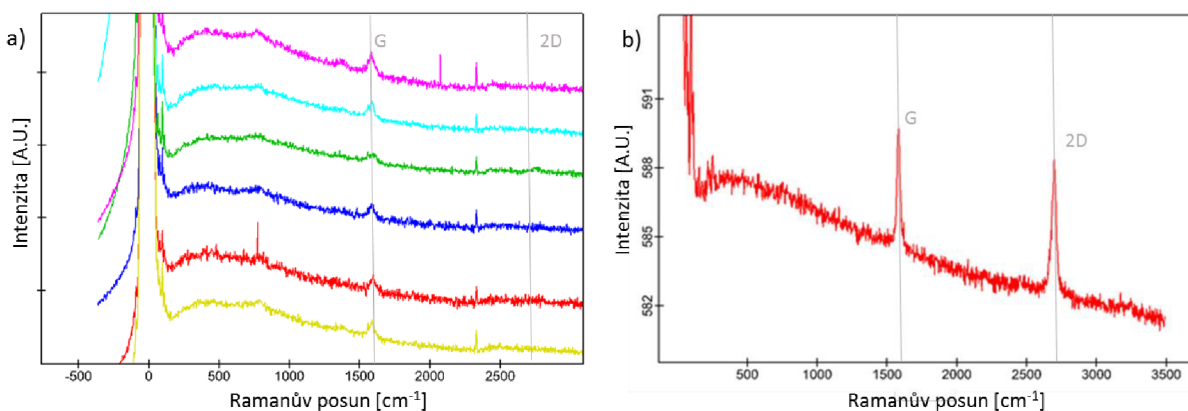


Obrázek 17 Časový vývoj růstu grafenu. Počáteční ohřívací proud 2,5 A klesal rychlostí 0,001 A/s pro (a)-(h). Poslední obrázek (ch) je při proudu 0 A.

V uvedeném měření se mi podařilo narůst grafenovou monovrstvu o přibližné velikosti v řádu stovek mikrometrů čtverečních. Skutečná plocha může být větší, protože nelze změřit plochu grafenu na drátku mimo dosah pozorování. Kvalita grafenové monovrstvy se s časem růstu také měnila. Na grafenu vytvořeného na začátku měření (a)-(d) bylo možné, po skončení růstu, pozorovat vrásky způsobené rozdílnou teplotní roztažností grafenu vůči platině během chlazení.

Grafen vytvoření v zařízení UHV SEM byl rovněž pozorován pomocí Ramanovy spektroskopie, zobrazeno na obrázek 18 a). Měření bylo provedeno v různých místech na povrchu platiny pokrytém monovrstvou grafenu. Daným měřením odpovídají barevně odlišená spektra. Při pohledu na níže uvedené měření je patrný grafenový G pík v oblasti  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Dále v oblasti  $150\text{ až }200\text{ cm}^{-1}$  lze pozorovat Ramanovský pík odpovídající platině. Grafenový 2D pík jsem zde nepozoroval. Danou problematikou se blíže zabývali autoři v [16],

kde uvedli, že měření Ramanovských spekter pro monovrstvu grafenu je problematické z důvodu speciálních interakcí mezi grafenem a platinou. Podstata této interakce zatím nebyla přesně vysvětlena. Ramanovo spektrum pro grafen o více vrstvách odpovídá předpokládanému výsledku měření a je zobrazeno na obrázku 18 b).

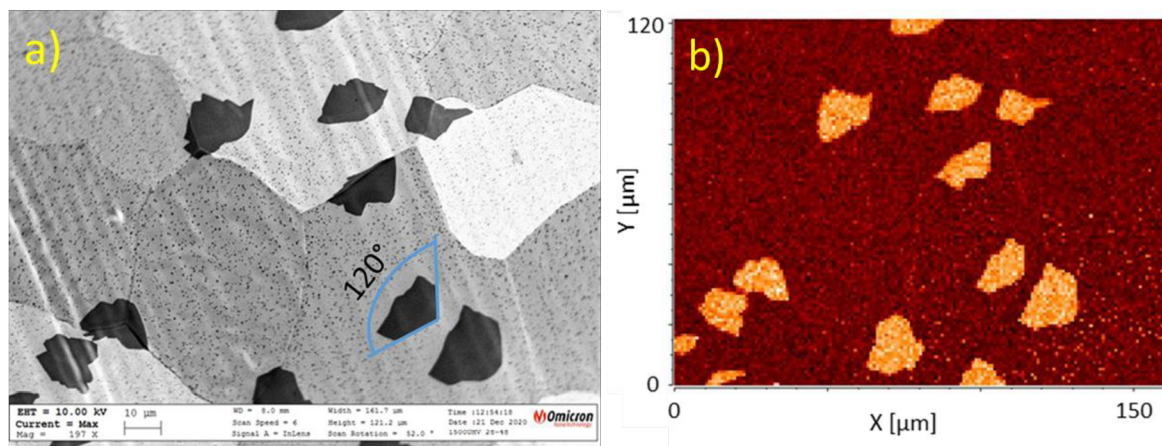


Obrázek 18 Ramanova spektra pro grafen na platině: a) na různých místech grafenem pokrytém vzorku; b) na místě pokrytém vícevrstevným grafenem. Intenzita je uvedena v libovolných jednotkách. (Měřeno společně s kolegy Vojtěchem Mikeráskem a Antonínem Jarošem).

### 4.1.3 EXPERIMENTY V ZAŘÍZENÍ NANOSAM

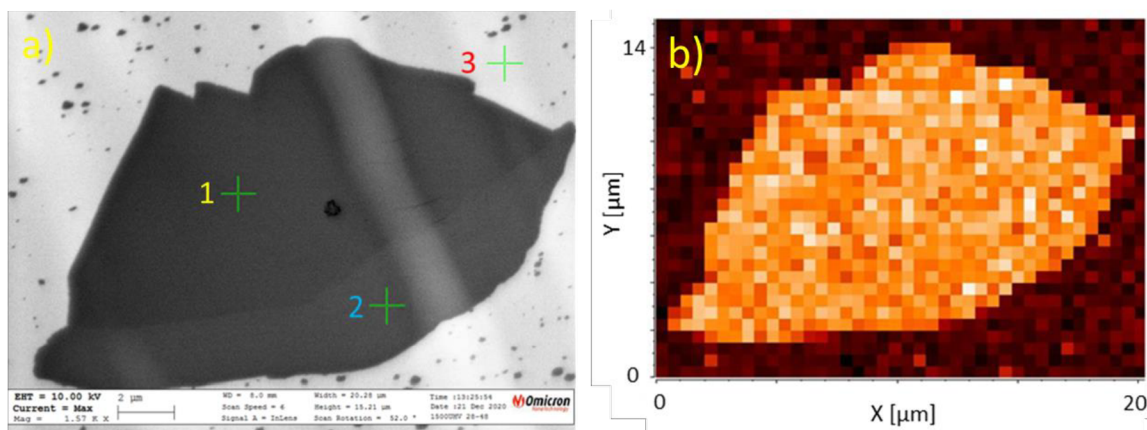
V této podkapitole se budu zabývat růstem grafenu v zařízení NanoSAM a jeho následné analýze. Zde nejdříve vysvětlím postup jeho vytváření a problémy, které jsem musel řešit. Poté uvedu měření, která podrobím analýze. Na závěr danou problematiku shrnu.

Růst grafenu byl proveden rovněž v zařízení NanoSAM (na obrázku 19 a). Tento grafen byl vytvořen termickým rozkladem organických nečistot na povrchu platiny. Bylo rovněž provedeno chemické mapování pomocí AES (na obrázku 19 b).



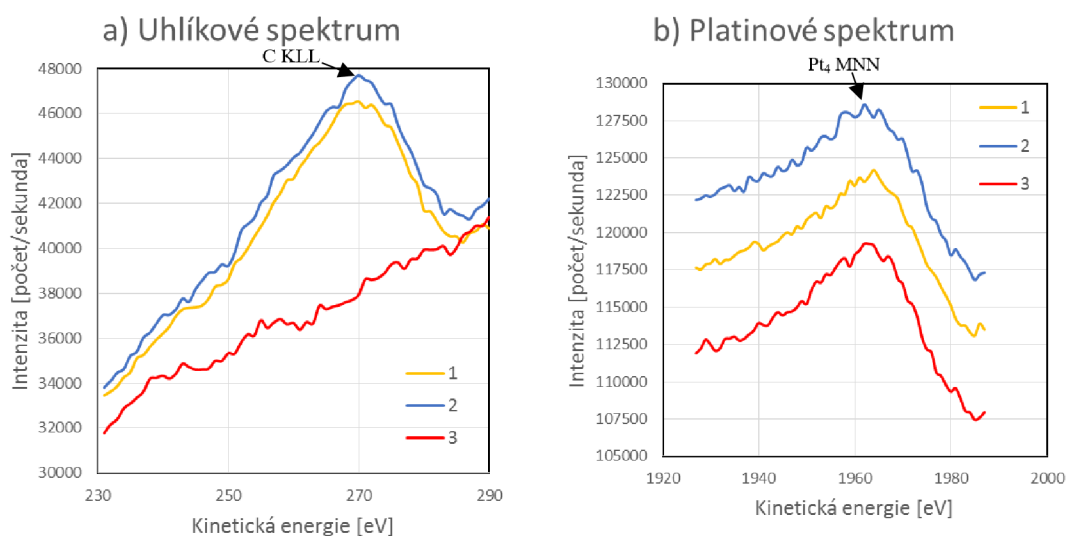
Obrázek 19: a) Grafenové ostrůvky pod elektronovým mikroskopem; b) mapa rozložení uhlíku na povrchu platiny.

Na základě obrázku 19 a) a mapy 19 b) můžu konstatovat, že se jedná o grafen. Tento závěr usuzuji na základě tvaru uhlíkových ostrůvků (rovné linie na okraji grafenu někde svírají úhel  $120^\circ$ ) a potvrzení, že se opravdu jedná o uhlík.



Obrázek 20: a) Ostrůvek s jednou a se dvěma grafenovými vrstvami pod elektronovým mikroskopem s vyznačenými místy pro měření spekter; b) mapa rozložení uhlíku na povrchu platiny.

Na obrázku 20 a vidíme grafenový ostrůvek, který je z části tvořen dvojrstevnatým grafenem. Dvojrstevný grafen se jeví tmavší. Na obrázku 20 b) je mapa plošného rozložení uhlíku. V dané mapě není možné pozorovat rozdíl mezi vrstvami o různých tloušťkách. Dále byla změřena Augerova spektra pro body vyznačené na obrázku 20 a). Tato spektra jsem zobrazil níže.



Obrázek 21 Bodová Augerova spektra pro body zobrazené na obrázku 20 a).

Z výše uvedeného grafu je patrný silný uhlíkový pík v oblasti energií 270 eV. Daná poloha píku se shoduje dle [17] s polohou píku pro uhlíkový pík grafenu. Pík Pt<sub>3</sub> NNN v oblasti 240 eV není kvůli šumu dostatečně zřetelný, proto obecně nelze konstatovat jeho přítomnost. Při srovnání spekter s číslem 1 a s číslem 2 je možné sledovat pouze rozdíl v hodnotách intenzit daných spekter. Při pohledu na spektrum s centrálním píkem Pt<sub>4</sub> MNN není rovněž možné, kromě změny intenzit pozadí, pozorovat výraznější rozdíly.

Když daná pozorování shrnu. Růst grafenu v zařízení NanoSAM je značně komplikovanější než v zařízení UHV SEM. Úvaha, že vzorek pokryji mnou požadovanou

vrstvou grafenu v zařízení UHV SEM a poté pouze přenesu do zařízení NanoSAM, je bohužel nemožná z důvodu nekompatibility paletky k jednotlivým zařízením.

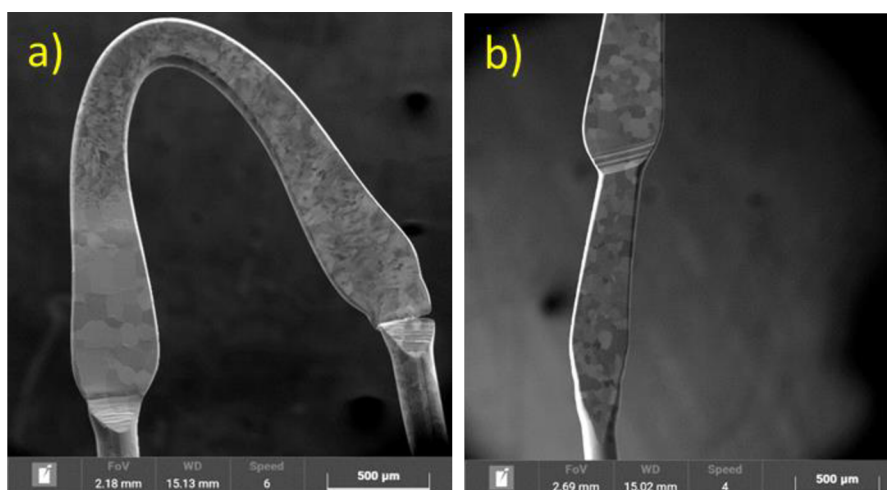
## 4.2 HETEROGENNÍ KATALYTICKÁ OXIDACE CO

V dalším oddíle mé experimentální práce přejdu od růstu a analýzy grafenu k heterogenní katalytické oxidaci oxidu uhelnatého, kterou jsem popisoval v kapitole 3. Nejdříve uvedu změny tvaru vzorku pro prováděná měření. Pak představím pozorování dané reakce na jednom zrně a na zrně částečně pokrytém grafenem. Poté přejdu od experimentů prováděných v zařízení UHV SEM k přístroji NanoSAM, kde zobrazím danou reakci za nižšího tlaku a definuji problémy, které jsem musel řešit. Následně provedu spektrální analýzy a mapy prostorového rozložení reaktantů dané reakce.

### 4.2.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ

K pozorování heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého na platině bylo nutné změnit tvar a způsob vytváření vzorku pro zařízení UHV SEM. Pro NanoSAM zůstal tvar vzorku stejný jako na obrázku 14.

Vzorek pro pozorování heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého jsem vytvářel pouze z platiny bez přítomnosti keramiky a wolframového vlákna z důvodu zmenšení pravděpodobnosti vytvoření nečistot na povrchu platiny. Dále byl platinový drátek ohnut do tvaru písmene U, aby se minimalizoval posun vzorku během ohřevu. Poté byl vzorek v místě ohnutí vylisován, což vedlo k zvětšení plochy pozorování. Zde jsem se setkal s prvním problémem daného postupu, a to s citlivostí na mechanické poškození přechodu mezi drátkem a vylisovanou plochou. Tento fakt vedl k lokálnímu přehřívání a následné degradaci vzorku. Daný problém jsem vyřešil vytvořením schodovitěho přechodu, který je zobrazen na obrázku 22 b). Mezi hlavní výhody daného vzorku kromě výše uvedených patří také nerovnoměrné ohřívání, které mi umožňovalo pozorovat širší škálu velikostí zrn a větší paletu grafenových struktur.



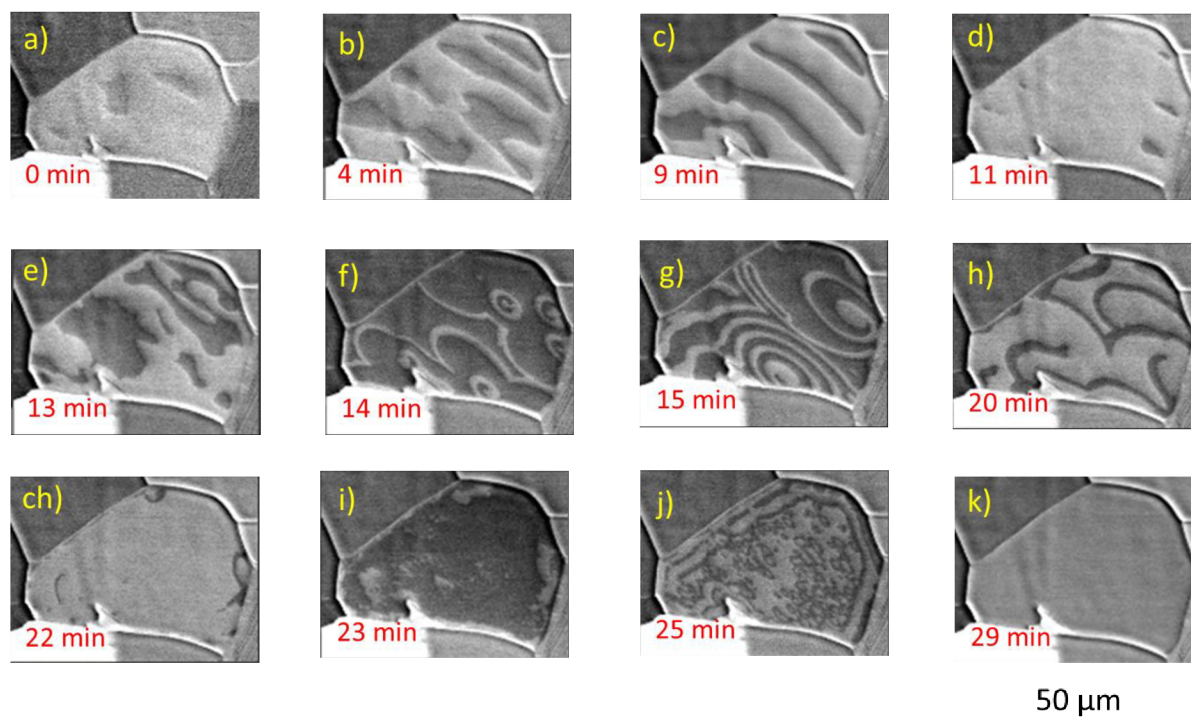
Obrázek 22 a) Vzorek pro měření heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého; b) schodovitý přechod.

## 4.2.2 POZOROVÁNÍ V ZAŘÍZENÍ UHV SEM

Nejprve se budu zabývat pozorováním a analýzou měření na zařízení UHV SEM. Poté popíši postup měření a uvedu stěžejní měření.

Daná reakce je z důvodu uvedených v teoretické části citlivá na čistotu povrchu. Z toho důvodu jsem vzorek z obrázku 22 před začátkem každého měření čistil za přítomnosti kyslíku o parciálním tlaku v oblasti čtvrtého řádu, proudů dle vzorku v rozsahu od 2,5 do 4,0 A, a při prvním čištění po vložení do komory také vodíkem o parciálním tlaku v oblasti čtvrtého řádu po dobu delší jak 2 h.

Typický postup pro mnou provedená měření byl následující. Vyčištěný vzorek jsem zahřál proudem v rozsahu 1 – 1,5 A, poté jsem do komory napustil oxid uhelnatý o parciálním tlaku v oblasti  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa. Tento parciální tlak jsem pro měření uvedená v této kapitole neměnil. Dále jsem do komory napustil kyslík o parciálním tlaku v oblasti  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa. Za předpokladu, že jsem nepozoroval změnu kontrastu na povrchu, jsem začal skokově měnit proud v rozmezí od 0,4 do 1,5 A. Tímto způsobem jsem získal informaci, na kterých zrnech daná katalytická reakce probíhá a na kterých ne. Jak jsem uvedl v teoretické části, aktivita reakce na zrně závisí na jeho orientaci. Pro mnou používané polykrystalické vzorky byla reakce různá, tj. od chaotického pohybu až po periodickou tvorbu vln a spirál, aktivní bylo každé 2. až 4. zrně na vzorku. V následujícím bodě jsem postupně proudový interval zužoval do té doby, než jsem našel ideální teplotu, za které lze pozorovat dynamické projevy reakce na povrchu zrn. Za předpokladu, že jsem na vzorku nepozoroval žádnou změnu kontrastu způsobenou reakcí, mírně jsem změnil parciální tlak kyslíku, a daný postup jsem opakoval. Průběh katalytické reakce na jednom zrně, které je dobře kontrastně odlišeno od ostatních, je zobrazen na obrázku 23.

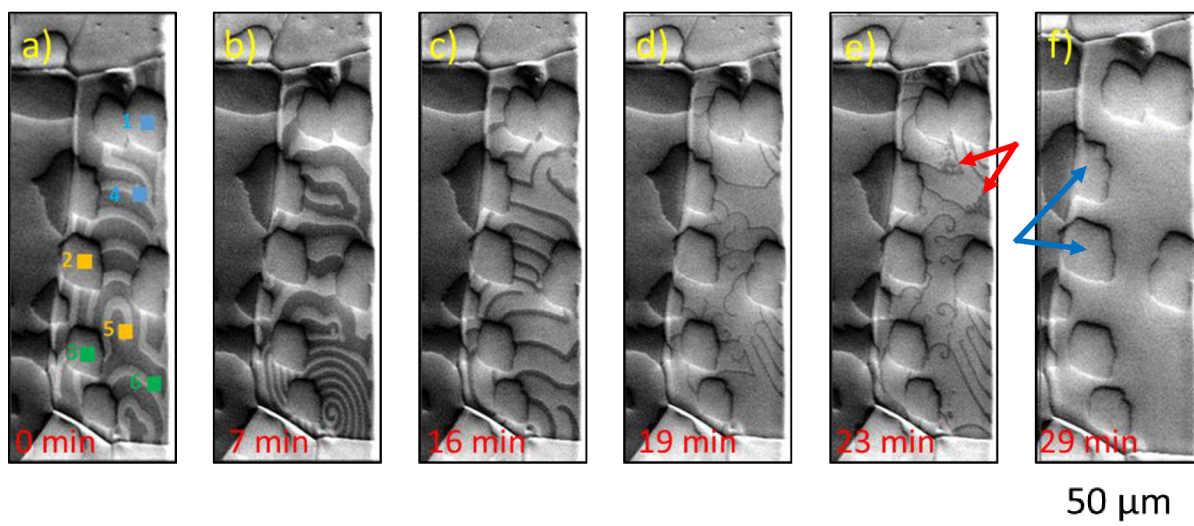


Obrázek 23 Katalytická reakce na jednom zrně. Měřeno při konstantním zvyšování ohřívacího proudu rychlostí 0,00008 A/s z počáteční hodnoty 0,65 A.

Průběh reakce zobrazeného na obrázku 23 probíhal následujícím způsobem. Po vyčištění vzorku jsem napustil do komory oxid uhelnatý o parciálním tlaku  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa a kyslík o parciálním tlaku  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa. Poté jsem pomocí teplotních skoků určil proudový interval, během kterého daná reakce probíhá. Počátek dané reakce jsem pozoroval při proudu 0,65 A. Ten jsem postupně zvyšoval rychlostí 0,00008 A/s z důvodu obecně možného pozorování různých dynamických obrazců. Na obrázcích 23 b)-c) a je možné sledovat přibližně rovinné vlny jdoucí z pravého horního okraje do dolního levého okraje pozorovaného zrna. Při bližším pozorování hranic aktivního zrna je patrné, že daná reakce neovlivňuje sousední zrna. To je dáno, jak jsem uvedl v teoretické části, orientací zrn. V čase 11 min reakce postupně vyhasínala, proto jsem do komory připustil kyslík s výsledným parciálním tlakem  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa. Při připuštění kyslíku do komory zrno postupně ztmavlo, až přešlo do tvorby pravidelných spirálovitých struktur zobrazených na obrázcích 23 f)-h). V čase 23 min jsem do komory opět přidal kyslík se stejnou změnou parciálního tlaku jako v minulém případě. I zde je možné sledovat změnu kontrastu důsledkem přidání kyslíku. Z této změny usuzuji, že tmavší části dané dynamické reakce jsou s převahou kyslíku a světlejší s převahou oxidu uhelnatého. Tento fakt se shoduje se závěrem uvedeným v mé teoretické části v 3.2. V čase 29 min daná reakce skončila a nebylo ji možné zvýšením, snížením parciálního tlaku kyslíku nebo mírnou změnou proudu opětovně inicializovat. Vyšší teplotní skoky nebyly možné z důvodu přítomnosti oxidu uhelnatého. Jedna z možných příčin, proč při první a druhé změně parciálního tlaku kyslíku se daná reakce opětovně inicializovala a při třetí ne je dáno intervalem poměrů oxidu uhelnatého ke kyslíku, za kterých daná reakce probíhá [18]. Jako další vysvětlení, proč danou reakci nebylo možné ani mírnou změnou teploty opětovně spustit je dle [12] tvorba povrchového oxidu. Tato problematika je více rozvedena v 3.2.

Opětovnou inicializaci dané reakce jsem prováděl tímto způsobem. Z komory jsem vyčerpал oxid uhelnatý a kyslík. Poté jsem vzorek zahřál na vyšší teplotu proudem v rozsahu 2,5 – 4 A. Tímto krokem dojde k desorpci povrchového oxidu vzniklého během reakce a reakci je možné opětovně inicializovat.

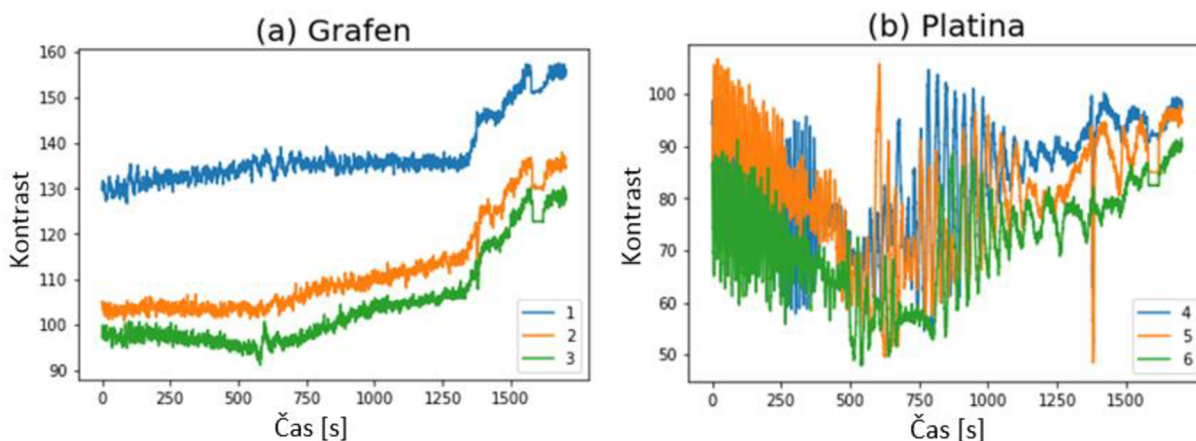
Nyní se budu zabývat stejnou reakcí jako výše, ale s tím rozdílem, že pozorované zrno bude pokryté grafenovými ostrůvky. Použitý vzorek byl nejdříve vyčištěn stejným způsobem jako u předchozích experimentů. Poté jsem do komory napustil etylen, pomocí kterého narostly různé grafenové struktury. Po vypnutí etylenu jsem vzorek zchladil na pokojovou teplotu a zaměřil se na oblast grafenových ostrůvků. Po napuštění kyslíku a oxidu uhelnatého o stejném parciálním tlaku jako u předchozího experimentu zobrazeného na obrázku 23, tj.  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa pro oxid uhelnatý a  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa pro kyslík, lze pozorovat změnu kontrastu grafenových ostrůvků na jejich okrajích, která se jeví jako změna výšky grafenu. Tento jev jsem při experimentech uvedených v kapitole 4.1 nepozoroval. Jelikož danému úkazu dochází pouze při napouštění uvedených plynů do komory, přisuzuji tento projev adsorpci daných plynů na nebo pod povrch grafenu nepokryté platiny. Při posuzování výšky grafenu vůči platině je nutné brát zřetel na vnímání světa kolem nás, protože zde lze pozorovat známý optický klam. Ten spočívá v tom, že náš mozek předpokládá, že světlo obecně přichází shora. Toho náš mozek využívá při stanovení tvarů objektů. V případě, že objekt má pod sebou stín, předpokládáme, že je konvexní, zatímco pokud má nad sebou stín, předpokládáme, že je konkávní. Důkaz tohoto optického klamu bude zřejmý při otočení obrázku 24 o  $180^\circ$ . Průběh katalytické reakce na jednom zrně částečně pokrytém grafenem, které je kontrastně odlišeno od ostatních zrn, jsem zobrazil na obrázku 24.



Obrázek 24 Katalytická reakce na jednom zrně s přítomností grafenových ostrůvků (příklad dvou ostrůvků je zobrazen modrou šipkou v obrázku f) při konstantním proudu 0,80 A.

Z vývoje reakce zobrazeného na obrázku 24 je zřejmé, že šířka a perioda vln se s časovým průběhem reakce mění, než úplně vyhasne. Při přidání parciálního tlaku kyslíku na hodnotu  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa v čase 23 min lze pozorovat krátkodobou změnu kontrastu (příklad zvýrazněn červenými šipkami na obrázku e). To potvrzuje tvrzení, že kyslík se nám jeví s tmavším kontrastem ve srovnání s oxidem uhelnatým, který se jeví jako světlý. Po vyhasnutí dané reakce stejně jako u experimentu zobrazeného na obrázku 23 nebyla možná opětovná inicializace dané reakce změnou parciálních tlaků nebo mírnou změnou teploty. Při měření ploch grafenových ostrůvků nebyly zaznamenány změny ve srovnání před a po proběhlé reakci.

Nyní se budu zabývat krátkou analýzou měření zobrazeného na obrázcích 24 a)-f). V programu Python jsem vytvořil skript vypočítávající závislost hodnoty kontrastu zvolené plochy na čase. To jsem zobrazil na obrázku 25.



Obrázek 25 Závislost kontrastu na čase, kde a) je zobrazuje závislost pro platínu pokrytou grafenem a b) zachycuje závislost pro platínu bez pokrytí. Hodnota kontrastu 0 symbolizuje černou barvu a hodnota kontrastu 255 symbolizuje bílou barvu. Kontrast byl naměřen z ploch vyznačených na obrázku 24 a).

Z obrázku 25 (a) je patrné, že do přidání kyslíku do komory v čase 1380 sekund, nedošlo k výrazné změně kontrastu v místě grafenu. Po přidání kyslíku lze pozorovat mírný růst hodnoty kontrastu v grafu (a). Tento fakt může být způsobem zvýšením hodnoty kontrastu na celém vzorku, což potvrzuje obrázek 25 (b). Dále mohl růst intenzity způsobit adsorpce kyslíku v místech grafenu. V doporučené literatuře k mé bakalářské práci [19] je uvedeno, že bezchybný grafen je nepropustný pro jakékoli atomy nebo molekuly v plynné nebo kapalně fázi vyjma vodíku. V případně výskytu strukturních vad v grafenové mřížce lze pozorovat průchod molekuly oxidu uhelnatého skrz mřížku. Z toho důvodu nemohu pouhým in-situ pozorování tvrdit, že změna kontrastu je nebo není způsobena adsorpcí oxidu uhelnatého nebo kyslíku, případně obou plynů. Při pohledu na obrázek 25 (b) je možné pozorovat v čase se měnící periody jednotlivých časoprostorových oscilací, kde na začátku změna pokrytí oxidem uhelnatým a kyslíkem je v čase dynamičtější ve srovnání s druhou půlkou reakce, kdy daný děj postupně vyhasínal. V čase 1380 sekund lze spatřit skokovou změnu z důvodu přidání parciálního tlaku kyslíku a následný růst intenzity z důsledku růstu tlaku v komoře.

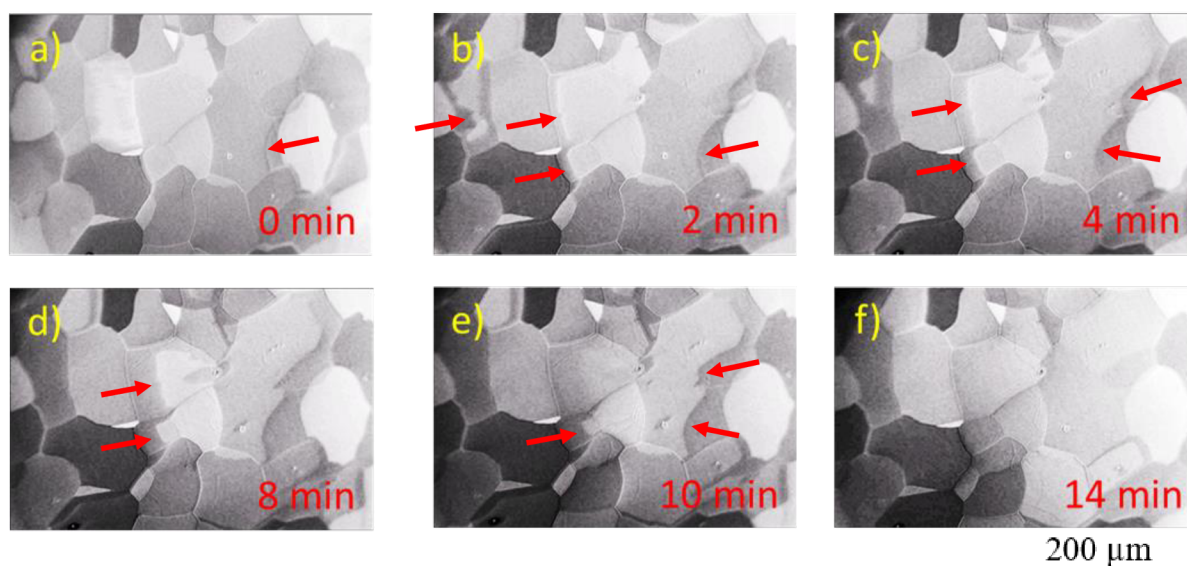
Pro pozorování dané reakce pod grafenem navrhuji několik možných řešení pro další studium. První z návrhů je vytvořit grafenové ostrůvky s vrásky, pomocí kterých by mohly dostat molekuly oxidu uhelnatého a kyslíku mezi grafen a platinu a zde tvořit danou reakci. Tento experiment jsem zkoušel vytvořit, ale narazil jsem na problém vytvoření jednovrstvého grafenového ostrůvku s vrásky. Mezi další návrhy patří narušení povrchu grafenu a tím vytvoření volných míst pro adsorpci daných plynů. Tento proces by šel udělat pomocí iontového naprašování, přidáním plynu leptajícího grafenu nebo prostým vystavením grafenu atmosféře. Dané experimenty jsem nerealizoval, protože nebyly součástí mé práce.

### 4.2.3 POZOROVÁNÍ V ZAŘÍZENÍ NANOSAM

V této části provedu pozorování dané reakce na přístroj NanoSAM. Uvedu, jak daná reakce probíhá a hlavní problémy, které jsem řešil během pozorování a analýzy.

Nejprve se budu zabývat in-situ pozorováním heterogenní katalytické reakce na povrchu platiny. Postup vybuzení dané reakce je podobný, jak jsem uvedl v části 4.2.2, proto ho zde pouze stručně popíši. Po vyčištění jsem napustil do komory oxid uhelnatý s parciálním tlakem v oblasti  $9 \cdot 10^{-6}$  Pa při konstantním proudu 0,40 A. Poté jsem do komory přidal kyslík o parciálním tlaku v oblasti  $3 \cdot 10^{-5}$  Pa. Po určení proudu odpovídající intervalu teplot, za kterých daný děj probíhá, jsem zahájil pozorování. Průběh jedné z reakcí je zobrazen na obrázku 26.

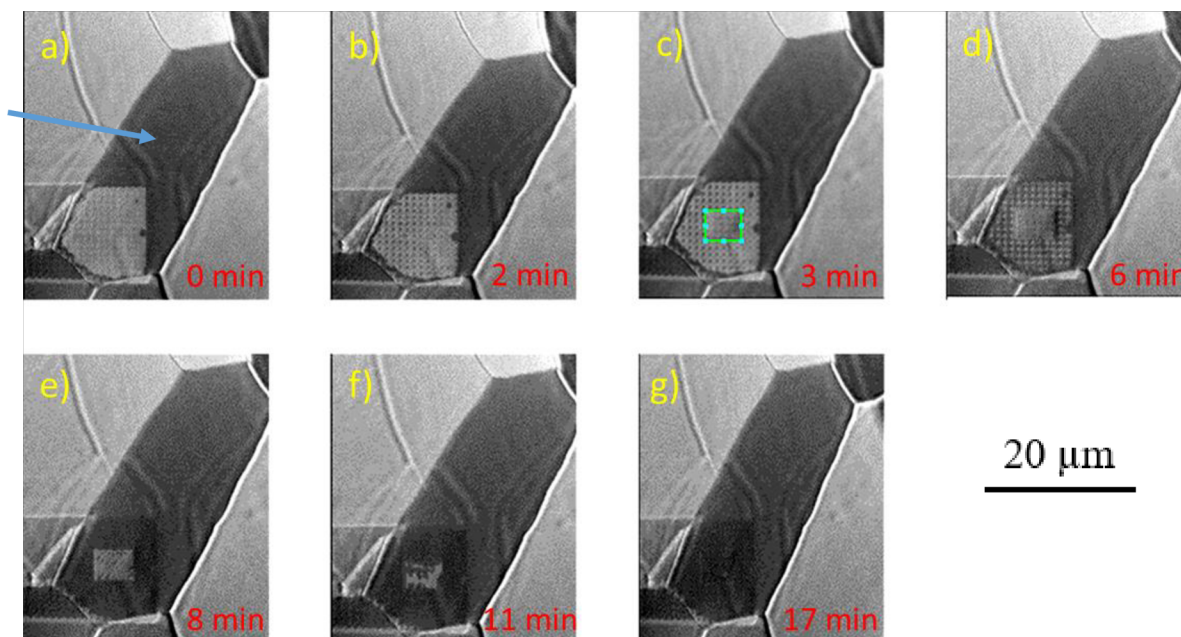




Obrázek 26 Katalytické reakce na povrchu platiny v zařízení NanoSAM při konstantním proudu 0,40 A. Na obrázcích a)-e) je zvýrazněn postup reakce.

Při pohledu na průběh reakce zobrazené na obrázku 26 je patrné, že se mírně odlišuje od průběhu reakcí v zařízení UHV SEM zobrazené například na obrázku 23. V daném případě jsem nepozoroval žádné pravidelné časoprostorové oscilace, ale pouze pomalou změnu kontrastu postupující jednotlivými zrny. Tento jev si vysvětlují nižšími parciálními tlaky jednotlivých plynů. Dalším zásadním rozdílem jsou odlišné délky trvání daných reakcí a možnost opětovné inicializace bez nutnosti vyššího zvýšení teploty. V případě UHV SEM byla délka trvání od prvotní inicializace do úplného konce reakce v rozmezí 30 – 60 minut, zde byla časová délka pouze v oblasti 10 – 30 minut. V případě zde prováděných experimentů byla s porovnáním s měřeními uvedenými v části 4.2.2 možná opětovná inicializace pouze mírným zvednutím teploty do proudové oblasti 1,10 A. Určením, jaký kontrast odpovídá použitým plynům, se budu zabývat v části 4.2.4.

V následujících odstavcích objasním vliv měření spekter a Augerových map na průběh dané reakce. Obecně se udává, že Augerova elektronová spektroskopie je nedestruktivní metoda měření [6]. To je v principu pravda, ale všeobecně každé měření ovlivní nějakým způsobem měřený objekt. V mém případě způsobuje lokální zahřátí povrchu a tím zapříčiněnou jeho změnu před a po proběhlém měření. Z toho důvodu a také z důvodu dynamiky mnou měřené reakce by se dalo souhlasit s tvrzením Gerharda Ertla, nositele Nobelovi ceny za chemii, který v jedné ze svých prací uvádí: „*Under the low-pressure conditions of the single crystal experiments, a number of powerful in situ techniques exist, but here also due to the destructive interaction of high-energy electrons with sensitive adsorbates, the use of techniques like auger electron spectroscopy is in general not feasible.*“ [8, str. 700], což v překladu s kontextem dané práce vyjadřuje, že z důvodu destruktivní interakce elektronů o vysoké energii s citlivým adsorbátem není obecně možné použít metodu Augerovy elektronové spektroskopie k analýze dané reakce. S touto problematikou bude nutné počítat ve všech provedených analýzách a zahrnout ji do interpretace získaných výsledků. Na obrázku 27 je zachyceno převážně tmavě zobrazené zrno, na kterém v levém dolním rohu proběhlo měření Augerovy mapy (kontrastně světlejší místo).



Obrázek 27 Časový vliv měření na zkoumanou reakci po proběhlé analýze povrchu při proudu 0,40 A.

Měření zobrazené na obrázku 27 jsem provedl následujícím způsobem. Nejdříve jsem danou reakci způsobem uvedeným nad obrázkem 26 vytvořil. V tento okamžik začala na daném zrně probíhat katalytická reakce, která způsobila ztmavnutí do kontrastu zvýrazněného v obrázku 27 a) modrou šipkou. Následně jsem danou reakci zpomalil snížením součtu parciálních tlaků obou plynů na úroveň  $2 \cdot 10^{-5}$  Pa při přibližném zachování jejich poměru. Posléze jsem vytvořil mapu rozložení uhlíku, kyslíku a platiny na rozhraní aktivního zrna (pozorované zrno) a zrn, na kterých daná reakce dle pozorování neproběhla. Okamžitý stav zrna po provedeném měření je zobrazen na obrázku 27 a). Na obrázku 27 c) jsem následně pro porovnání vlivu různých měření provedl měření spektra pro uhlík, kyslík a platinu. Místo měření je zvýrazněno modrozeleným obdélníkem. Toto měření lze považovat za důkaz toho, že měření spekter a map má vliv na danou reakci a je nutné s ním při analýzách a vyhodnocování počítat. Dle získaných spekter z daného zrna lze obecně pouze konstatovat přítomnost kyslíkových a uhlíkových atomů na povrchu platiny.

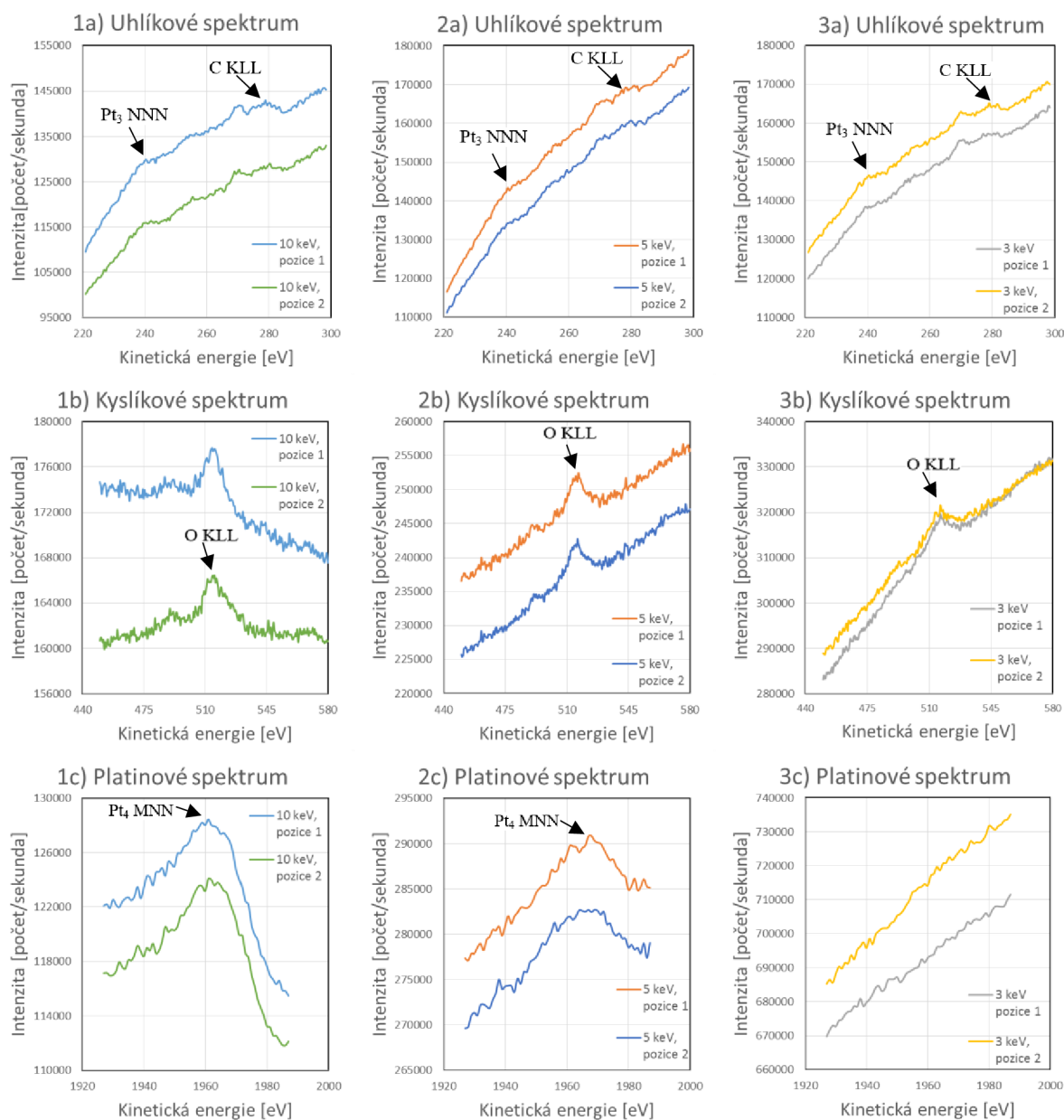
Nyní jsem měl v plánu uvést pozorování pro platinu částečně pokrytou grafenem. Zde jsem chtěl určit možné rozdíly průběhu dané reakce a podrobit je numerické analýze. To bohužel nebylo možné provést z důvodu odstávky zařízení NanoSAM způsobené řadou poruch. Odstávka trvala od konce února 2021 po dobu delší, než byl termín odevzdání mé bakalářské práce. Během odstávky jsme společně s vedoucím mé práce a kolegy opravili většinu závad, přidali jsme do zařízení termočlánky pro přepočítání proudu na teplotu a zlepšili stabilitu vzorku během měření (viz obrázek 14). Z nedostatku času se proto nepodařilo provést všechny naplánované experimenty.

#### 4.2.4 SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA

V této části se budu zabývat analýzou naměřených spekter. Nejdříve odůvodním, proč jsem použil pro vytváření spekter primární elektronový svazek o energii 10 keV. Poté uvedu, jak vypadá spektrum pouze pro oxid uhelnatý, pak pouze pro kyslík. Tyto spektra podrobím analýze a získané závislosti využiji pro určení, jestli v průběhu reakce na povrchu v daném

místě převažuje oxid uhelnatý nebo kyslík. Na závěr provedené experimenty shrnu a uvedu metodiku pro určení adsorbovaného plynu.

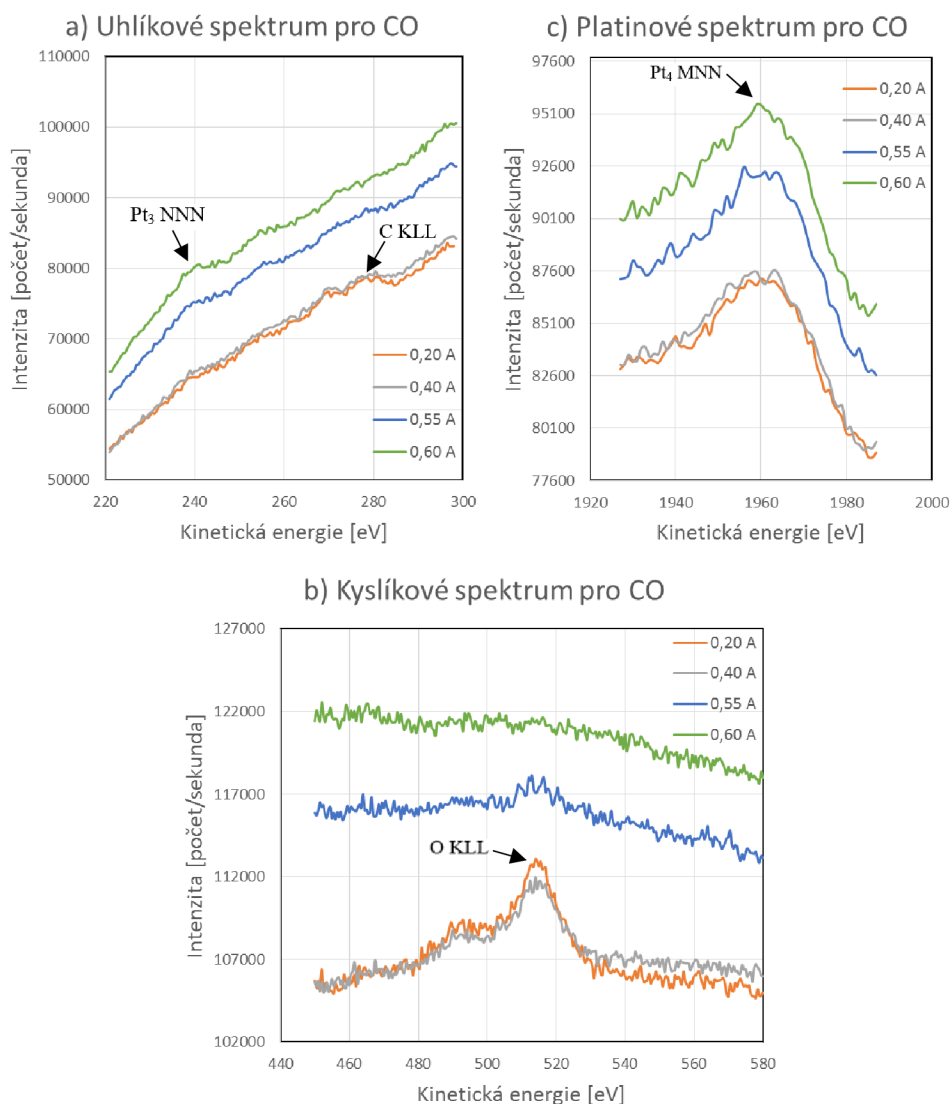
Nejdříve popíši postup vytváření spekter. Před začátkem měření nebo výměnou plynů v komoře jsem vyčistil vzorek proudem v oblasti 3 A po dobu delší jak 30 minut. Poté jsem napustil do komory zkoumaný plyn. Nyní se budu zabývat zdůvodněním využití energie primárního svazku o velikosti 10 keV. Zařízení NanoSAM je kalibrováno pro měření spekter o energetických hodnotách 10 keV, 5 keV a 3 keV. Pro ostatní hodnoty není citlivost měření zaručena. Podle 1.3 by se mohlo zdát, že při nižších energiích dostanu lepší informace o zkoumaném povrchu. To je obecně pravda, ale zde hraje významnou roli také Augerův jev, který jsem popisoval v 2.1. Při pohledu na obrázek 28 je patrný rozdíl v počtu detekovaných Augerových elektronů pro jednotlivé hodnoty energie.



Obrázek 28 Augerova spektra pro různé hodnoty energie primárního svazku. Měřeno při proudu 0,2 A a tlaku oxidu uhelnatého o hodnotě  $9 \cdot 10^{-6}$  Pa. Měření se liší pouze mírnou změnou místa měření.

Nejvíce detekovaných Augerových elektronů dle obrázku 28 dostávám pro hodnotu energie 10 keV, proto ji budu ve své práci dále používat z důvodu přesnější kvantitativní analýzy získaných spekter a možnosti zaznamenat Augerovy přechody pro prvky s vyšším atomovým číslem.

V této chvíli se budu zabývat analýzou spekter pro oxid uhelnatý. Pro měření uvedených v obrázku 29 byl parciální tlak oxidu uhelnatého roven  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa a do grafů jsem zobrazil pouze křivky pro rozmezí proudů, za kterých budu měřit danou katalytickou reakci (0,2 A a 0,4 A) a křivky, při kterých desorbuje daný plyn z povrchu platiny (0,55 A a 0,6 A).

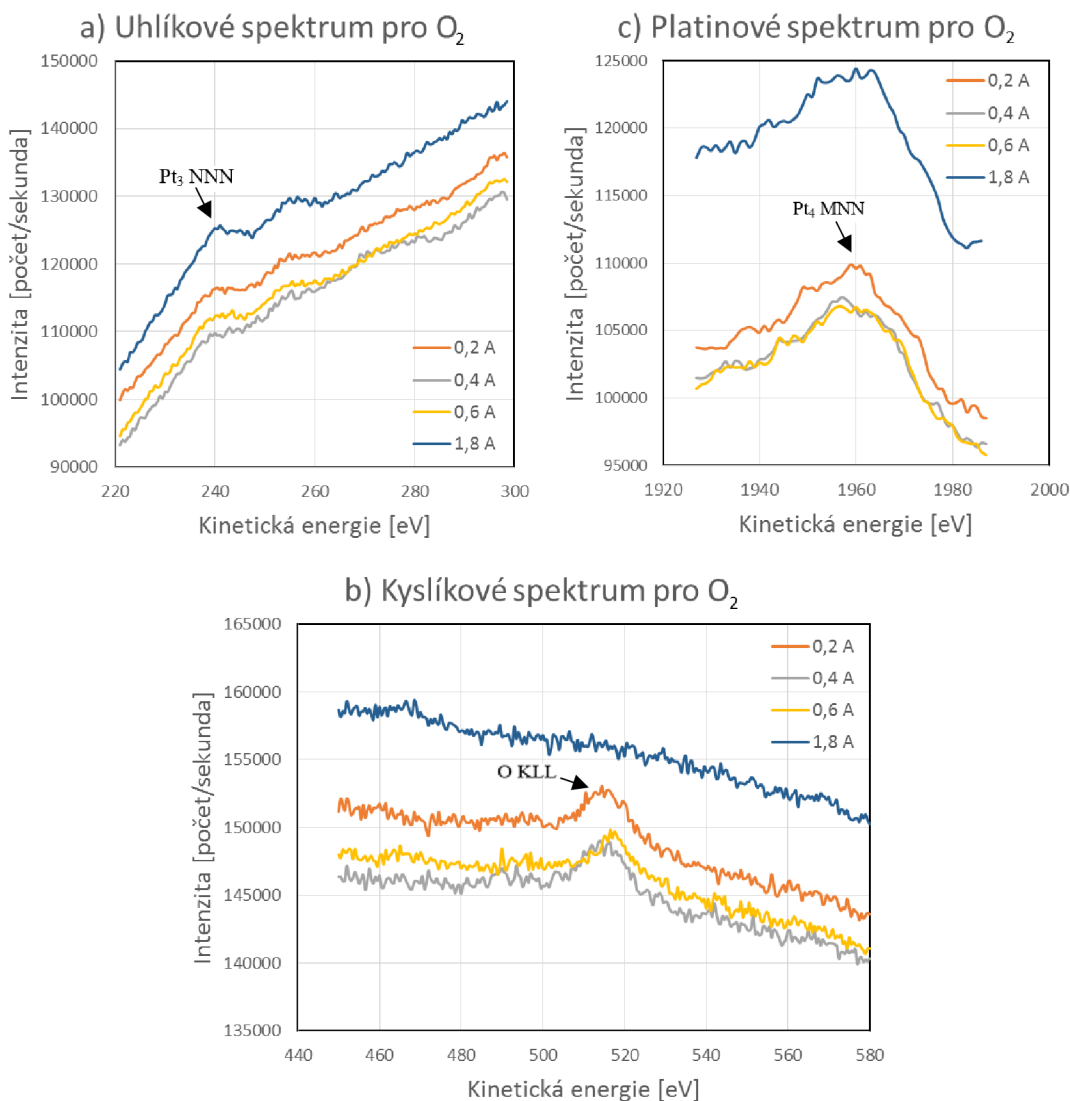


Obrázek 29 Augerova spektra pro oxid uhelnatý adsorbovaný na platině při parciálním tlaku  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa: a) uhlíkové spektrum; b) kyslíkové spektrum; c) platinové spektrum.

Jak je patrné z obrázku 29, Augerova spektra pro oxid uhelnatý vykazují pro proudy 0,2 A a 0,4 A dva uhlíkové píky při kinetických energiích v oblasti 265 – 280 eV, dva kyslíkové píky v oblasti 485 – 530 eV a platinový pík v oblasti 1960 eV. Při pozorování změn tvaru Augerových píků je zřejmý nárůst intenzity platinového píku Pt<sub>3</sub> NNN v oblasti 240 eV a pokles uhlíkového píku C KLL pro spektrum uhlíku se zvyšující se teplotou. Pro kyslíkové spektrum

je specifický konkávní tvar jeho průběhu, který se zvyšující proudem zmenšuje, než úplně zanikne. U platinového spektra nepozorují s teplotou výraznou změnu tvaru jeho píku.

Nyní zobrazím v obrázku 30 Augerova spektra pro kyslík o parciální tlaku  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa. Daný tlak je totožný jako pro měření spektra oxidu uhelnatého a rovněž zde zobrazím pouze hodnoty proudu, během kterých daná reakce probíhá (0,2 – 0,4 A), dále 0,6 A, kdy se oxid uhelnatý desorbuje z povrchu platiny a proud 1,8 A, při kterém desorbuje kyslík z povrchu platiny.



Obrázek 30 Augerova spektra pro kyslík adsorbovaný na platině při parciální tlaku  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa: a) uhlíkové spektrum; b) kyslíkové spektrum; c) platinové spektrum.

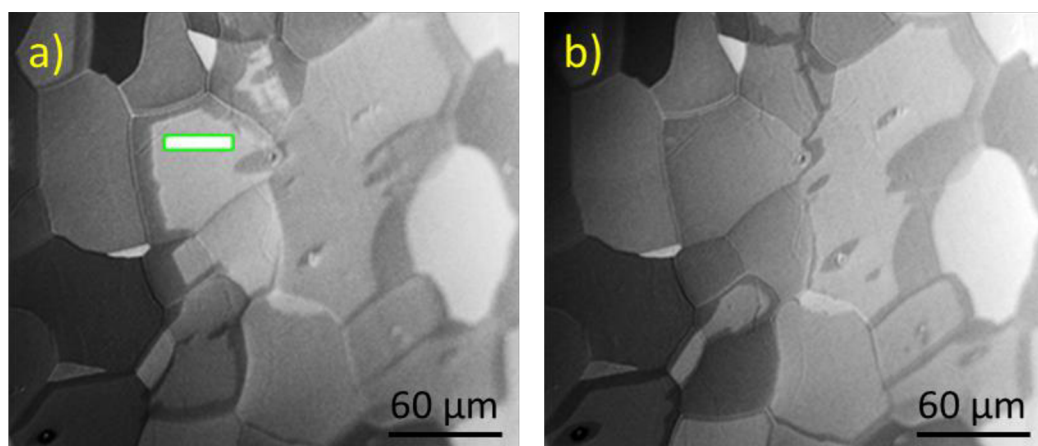
Při pohledu na obrázek 30 a)-c) můžeme pozorovat jeden zřetelný kyslíkový pík v oblasti 505 – 530 eV a platinové píky v oblasti 240 eV a 1960 eV. Pík v oblasti 255 eV odpovídá tabelované hodnotě draslíku. Jeho přítomnost se pomocí metody SIMS nepotvrdila. Při srovnání s obrázkem 29 můžeme sledovat u grafů a) a b) zřetelné rozdíly. Nejdříve popíšeme rozdíly pro uhlíkové spektrum. Zde podle očekávání můžeme sledovat uhlíkový pík pro oxid uhelnatý a žádný, případně zanedbatelně malý, uhlíkový pík pro kyslík. Při srovnání platinového píku Pt<sub>3</sub> NNN v oblasti 240 eV můžeme sledovat pro kyslík mnohem vyšší

intenzitu signálu než pro oxid uhelnatý. Daný fakt využiji dále při určování, jestli na povrchu převažují molekuly oxidu uhelnatého nebo kyslíku. Pro kyslíkové spektrum můžeme sledovat rozdíl ve výškách obou kyslíkových píků a rozdílný průběh závislosti intenzity signálu na kinetické energii. Tato skutečnost je způsobena různými druhy oxidů, které mohou na povrchu platiny vznikat [12]. Této závislosti rovněž využiji pro zjištění převažujícího plynu na povrchu platiny. Pro platinová spektra jsem nepozoroval žádný zřetelný rozdíl. Naměřená spektra jsou v soulasu se spektrem uvedeným na obrázku 12, kde poloha kyslíkových píků odpovídá poloze píků mnou naměřených.

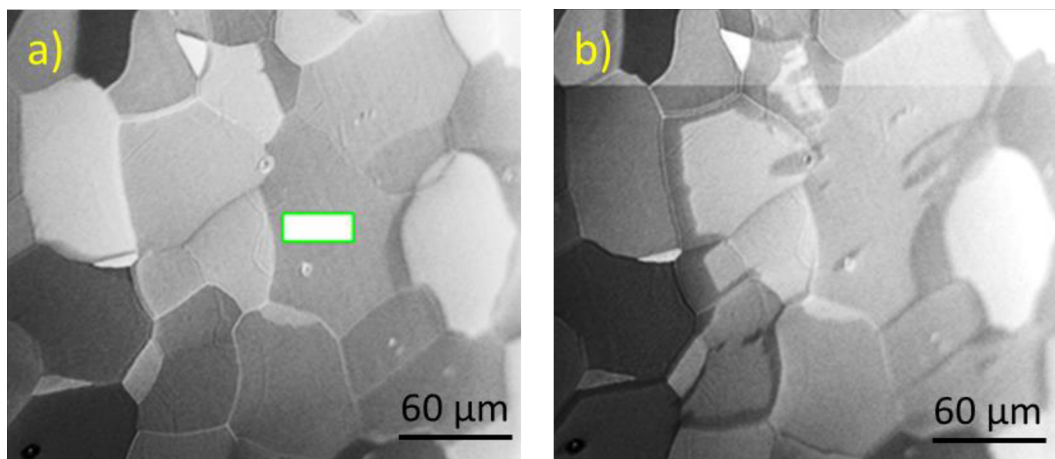
Nyní uvedu, jak měření Augerových spekter dané reakce probíhalo a jaké problémy jsem byl nucen řešit. Poté představím měření s převažujícím oxidem uhelnatým a měření s převažujícím kyslíkem. Následně blíže vysvětlím a popíši analýzu daných spekter a na závěr daná měření shrnu a vyvodím z nich závěry.

Jak jsem již dříve uvedl, pro úspěšné měření Augerových spekter jsem musel vyřešit několik problémů. Mezi zásadní patří dynamické chování dané reakce, vliv elektronů o vysoké energii na citlivý adsorbát, nemožnost mít v analyzační komoře vyšší tlaky než  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa a doba trvání jednoho měření. Dynamiku (rychlost postupu vlny) dané reakce jsem vyřešil postupným snižováním parciálního tlaku oxidu uhelnatého a kyslíku v průběhu reakce. Zde bylo nutné zachovat poměr jednotlivých reaktantů, aby nedošlo k zániku dané reakce, ale pouze k jejímu zpomalení, popřípadě zmražení. Tímto způsobem jsem částečně vyřešil i problém nutnosti nižšího tlaku v analytické komoře během měření spekter. Vliv elektronů o vysoké energii na danou reakci jsem omezil mírným rozostřením elektronového svazku vůči vzorku. Tímto způsobem jsem snížil lokální zahřívání vzorku na úkor zmenšení latentního rozlišení. Čas jednoho měření jsem se snažil snížit pod 5 minut, avšak šum výrazně zvyšoval nepřesnost kvantitativní analýzy daných spekter. Všechna spektra pro danou reakci trvala z daného důvodu déle než 5 minut.

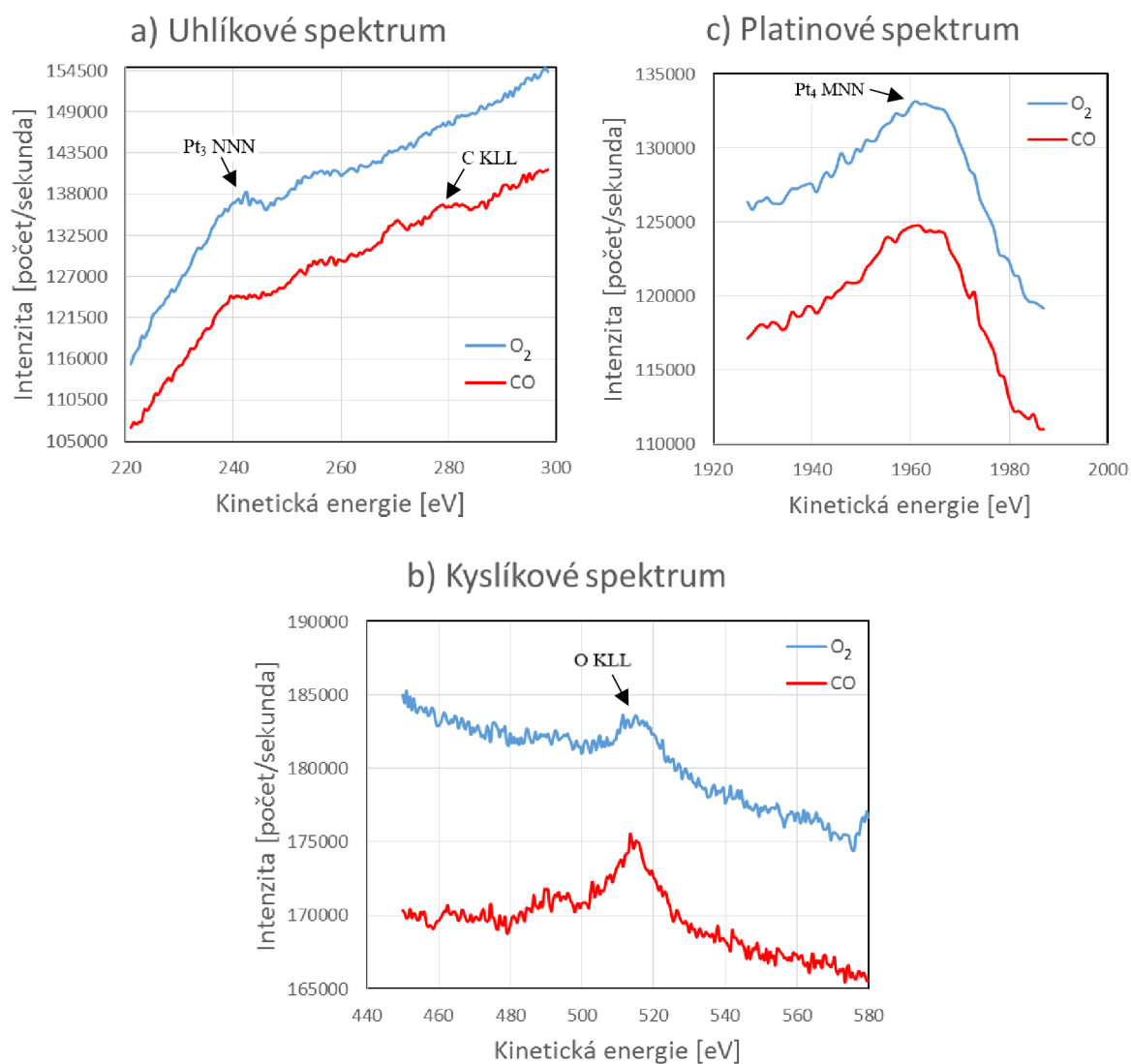
Měření dané reakce při zohlednění výše uvedených problémů probíhalo následujícím způsobem. Nejdříve jsem podobně, jak popisuji nad obrázkem 26, napustil do komory plynu oxidu uhelnatého a kyslíku při konstantním proudu 0,40 A. Poté jsem vzorek zahřál proudem o hodnotě 1 A po dobu 10 sekund a vrátil zpět hodnotu proudu na 0,40 A. Za předpokladu, že daná reakce začala probíhat, tak jsem postupně snižoval tlaky oxidu uhelnatého a kyslíku do doby, než daná reakce zpomalila, případně zamrzla. Pro měření uvedená na obrázcích 31, 32 a 33, jsem měl koncový parciální tlak oxidu uhelnatého  $9 \cdot 10^{-6}$  Pa a  $2,3 \cdot 10^{-5}$  Pa parciální tlak kyslíku.



Obrázek 31 Místo měření spektra s převahou oxidu uhelnatého během reakce, kde a) je na začátku měření a b) je po proběhlém měření.



Obrázek 32 Místo měření spektra s převahou kyslíku během reakce, kde a) je na začátku měření a b) je po proběhlém měření.

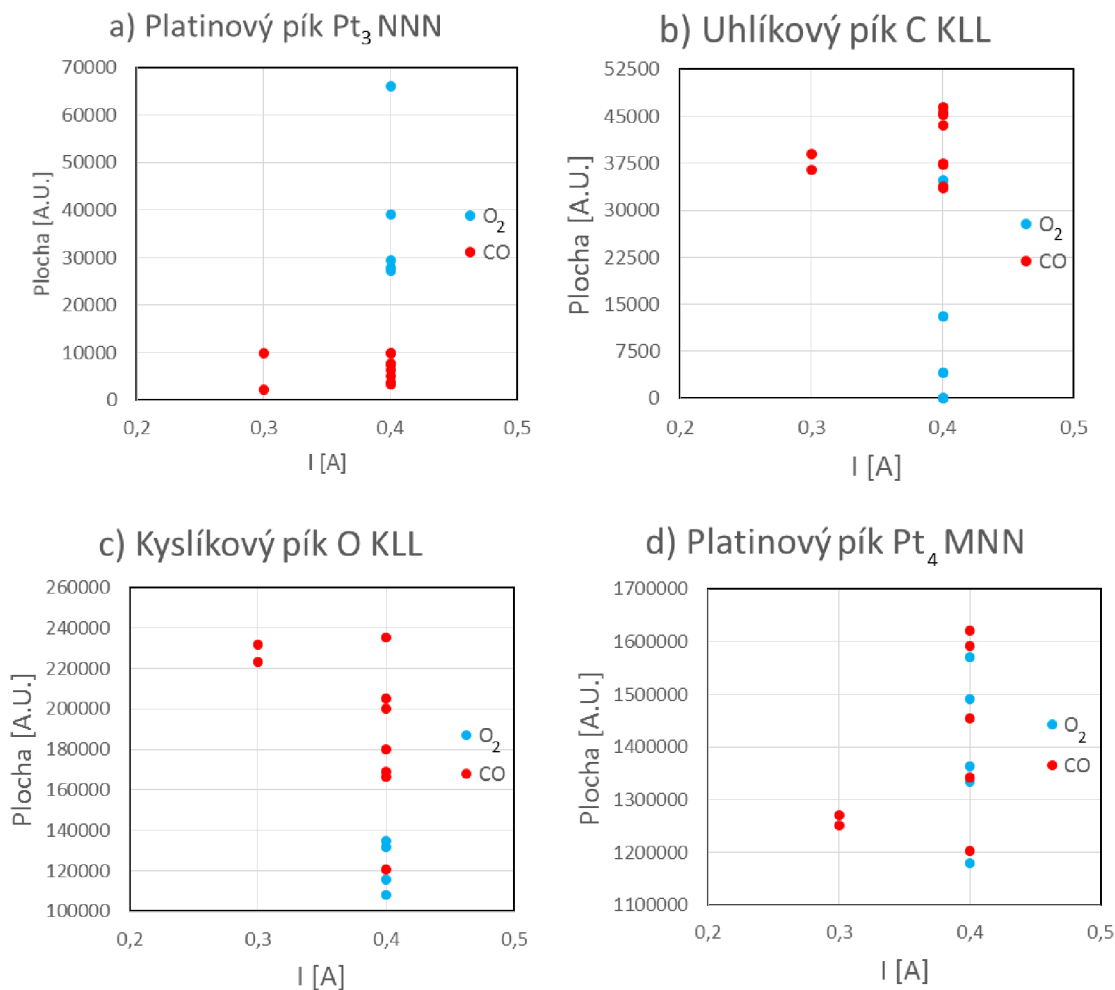


Obrázek 33 Augerova spektra pro zkoumanou reakci při tlaku  $3,2 \cdot 10^{-5}$  Pa: a) uhlíkové spektrum; b) kyslíkové spektrum; c) platinové spektrum.

Pro reakci zobrazenou na obrázku 31 je možné pozorovat celkovou změnu kontrastu měřeného zrna a některých zrn v jeho okolí. Tato změna byla typická pro spektra s větším zastoupením molekul oxidu uhelnatého. Pro kyslíková spektra na obrázku 32 je možné sledovat neměnný kontrast v místě měření. Tato změna může souviset s dynamickou dané reakce, popřípadě vlivem elektronů o vysoké energii. Na tomto místě je také nutné připomenout, že měření spektra trvá 5 minut, během kterých ztrácíme vizuální obraz vlivu analýzy na změny na povrchu.

Vyhodnocení, jestli na měřeném místě převažuje oxid uhelnatý nebo kyslík, prováděl následujícím způsobem. Nejdříve jsem změřil pomocí programu CasaXPS plochu pod jednotlivými píky pro samotný kyslík a samotný oxid uhelnatý. Poté jsem provedl zpracování dat, kde jsem získal intervaly ploch pro kyslík a oxid uhelnatý. Zásadní pro určení přítomnosti daného plynu je plocha platinového píku Pt<sub>3</sub>NNN v oblasti 240 eV, plocha uhlíkového píku C KLL a plocha kyslíkového píku O KLL. Jak je patrné z obrázku 33, místo s převahou kyslíku má platinový pík Pt<sub>3</sub>NNN mnohem vyšší, než je pro spektrum oxidu uhelnatého. Dále můžeme sledovat, že plocha kyslíkového píku O KLL je pro kyslík menší než pro spektrum oxidu uhelnatého. Na závěr můžeme porovnat plochu uhlíkového píku C KLL, který je ze zřejmých důvodů pro oxid uhelnatý vyšší než pro kyslík. S použitím mnou uvedených parametrů lze s dostatečnou přesností určit přítomnost molekul oxidu uhelnatého nebo kyslíku. Tímto jsem dokázal možnost měření přítomnosti jednotlivých reaktantů dané reakce pomocí metody Augerovy elektronové spektroskopie. Pro demonstraci mého závěru uvádím na obrázku 34 plochy jednotlivých píků pro 15 měření provedených za mírně různých experimentálních podmínek.





Obrázek 34 Plochy jednotlivých sledovaných píků dané reakce: a) Platinový pík (Pt<sub>3</sub> NNN) v oblasti 280 eV; b) Uhlíkový pík v oblasti 275 eV; c) kyslíkový pík v oblasti 515 eV; d) platinový pík (Pt<sub>4</sub> MNN) v oblasti 1960 eV. Plocha uvedena v libovolných jednotkách.

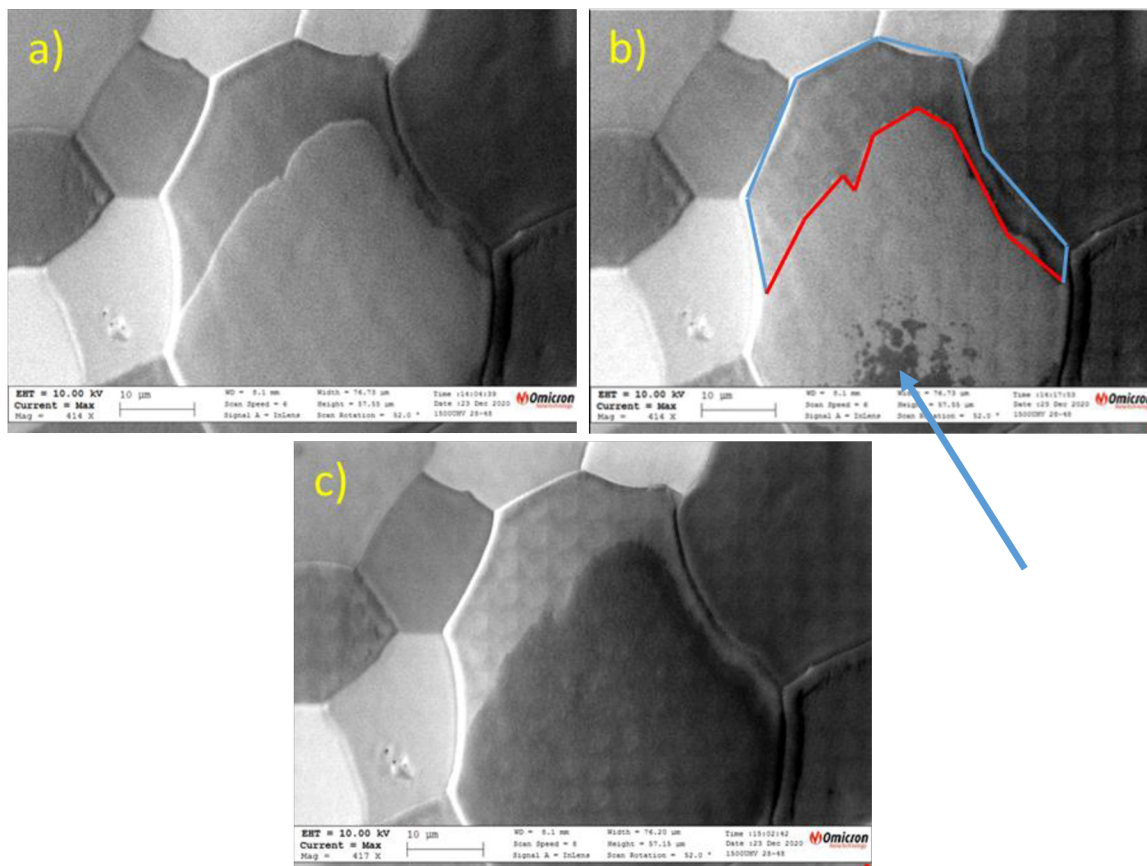
Obrázek 34 potvrzuje můj závěr uvedený v předchozím odstavci. Zde je nutné zmínit, že pro určení převažujícího plynu je nutné provést více měření, protože z mých 15 uvedených měření se dvě mírně odchyľují od zbyvajících v oblastech uhlíkového a kyslíkového píku.

#### 4.2.5 2D ANALÝZA

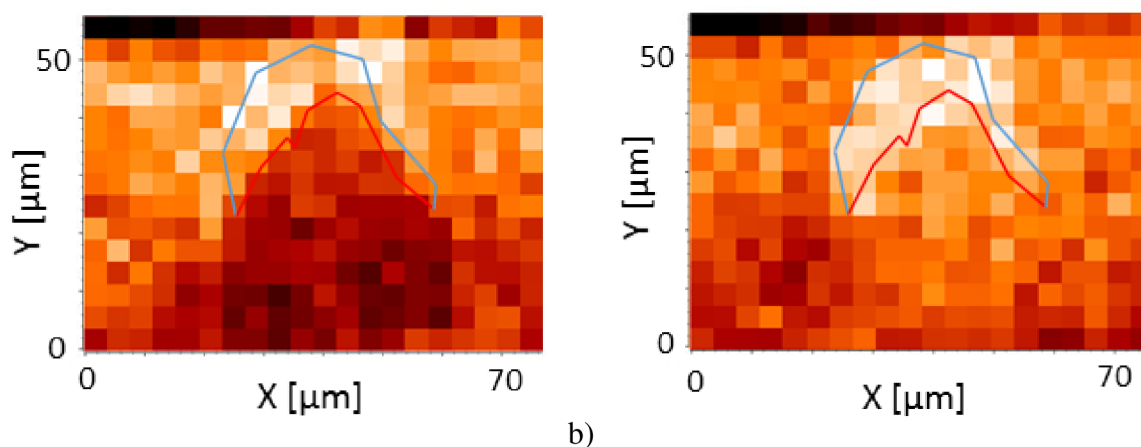
Nyní přejdu od analýzy spekter k analýze prvkových map dané reakce. Provedení analýzy map je pro danou reakci obecně velmi komplikované hned z několika důvodů. Mezi hlavní komplikace patří doba měření (jedno měření mi trvalo v rozmezí od 30 minut do 4 hodin, dle mnou zadaného rozlišení), nemožnost pozorovat danou reakci během vytváření mapy a destruktivní vliv elektronů o vysoké energii. Z uvedených důvodů je úspěchem pozorovat alespoň minimální rozlišení rozložení jednotlivých prvků na povrchu.

Postup vytváření map jsem popisoval v části 2.2, proto zde pouze uvedu experimentální podmínky měření uvedeného na obrázcích 35 a 36. Danou reakci jsem vybudil stejným způsobem, jak jsem uvedl v experimentech výše uvedených. Poté jsem postupně snižoval parciální tlak oxidu uhelnatého na hodnotu  $1,4 \cdot 10^{-5}$  Pa a parciální tlak kyslíku na hodnotu

$3,1 \cdot 10^{-5}$  Pa. Tímto procesem se mi podařilo zkoumanou reakci na pozorovaném zrně úplně zastavit. Reakci po zastavení před měřením, po prvním měření s minimálním rozlišením a po měření uvedené na obrázku 36 jsem zobrazil na snímcích s číslem 35.



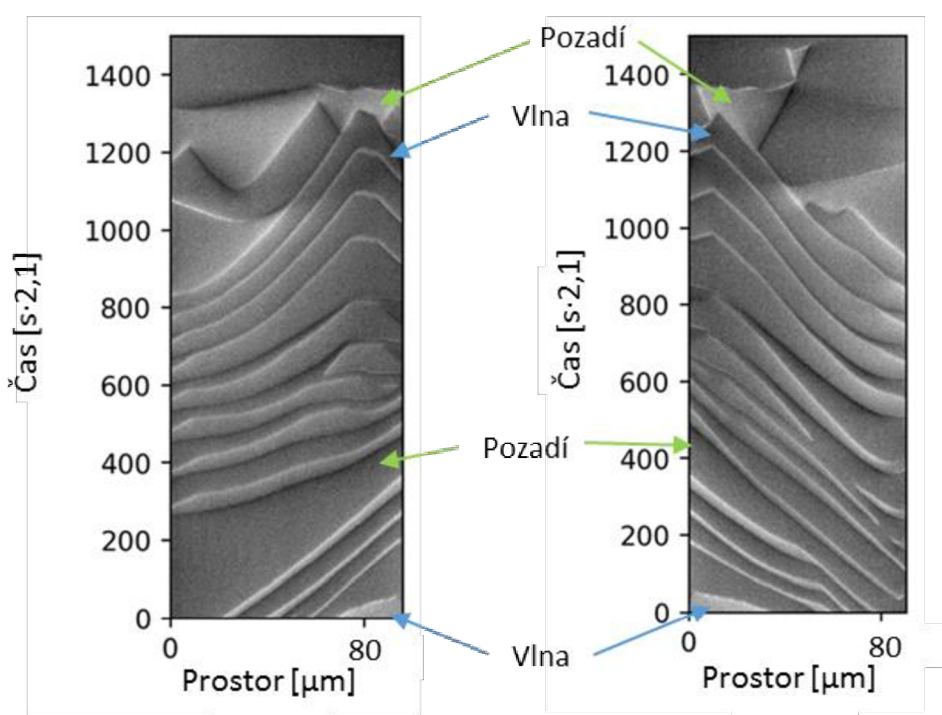
Obrázek 35 Zmražená reakce: a) před začátkem vytváření mapy; b) po vytvoření mapy s minimálním rozlišením (modře je vyznačena hranice zrna a červeně hranice reakce); c) po skončení měření další mapy uvedené, která byla bez prvkového kontrastu.



Obrázek 36 Rozložení uhlíku (a) a kyslíku (b) na povrchu zobrazeného na obrázku 35 b). Světlejší odstíny značí vyšší zastoupení daného prvku a tmavší opak.

Na obrázek 35 je patrné, že se po dané reakci kontrast zrna změnil. Oporu svého tvrzení nacházím na obrázku 35 b), kde lze v dolní části zrna (vyznačeno modrou šipkou) pozorovat zatím neidentifikovanou změnu složení povrchu. Při pohledu na obrázek 36 je patrná vyšší koncentrace uhlíku a kyslíku ve vyznačené oblasti. Vyznačenou oblast považuji za místo s převahou molekul oxidu uhelnatého. Ve stavu před měřením jsou pozorovaná místa pokrytá převážně oxidem uhelnatým tmavší barvy ve srovnání s místy pokrytými kyslíkem. Tento úsudek konstatuji na základě vyšší koncentrace uhlíku v dané oblasti. Tento závěr je v rozporu se závěry uvedenými v podkapitole 4.1.2, kde jsem považoval kyslík za kontrastně tmavší a oxid uhelnatý za kontrastně světlejší.

Pro širší náhled na problematiku kontrastu jednotlivých plynů uvedu na obrázku 37 analýzu měření provedeným kolegou Antonínem Jarošem na zařízení UHV SEM. V dané analýze lze pozorovat postupnou časovou změnu kontrastu vln a jejich pozadí od světlé až po tmavou.



Obrázek 37 Postupná změna kontrastu vln a pozadí. Měření a analýza byla provedena kolegou Antonínem Jarošem na zařízení UHV SEM a pomocí programu Python v dubnu 2021.

Podařilo se mi vytvořit i přes prvotní problémy trvající déle jak měsíc danou reakci v zařízeních UHV SEM a NanoSAM. Při přiřazování kontrastu během in-situ pozorování jsem narazil na problém určení kontrastu příslušejících k jednotlivým reaktantům. Pro zařízení UHV SEM jsem na základně kontrastní změny při přidávání kyslíku určil kyslík jako kontrastně tmavší. Pro zařízení NanoSAM jsem dostal pravý opak. Z pozorování a analýzy spekter jsem stanovil kyslík jako světlejší než oxid uhelnatý. Jako možné vysvětlení daného jevu je postupná změna kontrastu během dané reakce. Dle obrázku 37 je nejdříve kyslík kontrastně světlejší a postupem času se stává vůči oxidu uhelnatému kontrastně tmavší. Toto vysvětlení se mi zdá nejpravděpodobnější hned z několika důvodů. Kyslík během reakce v zařízení UHV SEM jsem přidával až během jejího vyhasínání z důvodu lepšího rozlišení změn způsobených změnou parciálního tlaku. Ve druhém zmíněném zařízení jsem oscilace z důvodu nižších parciálních tlaků nepozoroval, ale pouze postupnou změnu povrchu. Pro přesné přiřazení kontrastu

k jednotlivým reaktantům by bylo nutné provedení dalších měření pomocí jiných metod nebo postupů. Při vyřešení prvotních problémů pro měření citlivých adsorbátorů pomocí elektronů o vysoké energii se mi podařilo různými metodami rozlišit přítomnost převažujícího plynu na povrchu vzorku. Nejpřesnější výsledky jsem dostal při srovnání ploch jednotlivých píků s plochami píků za přítomnosti pouze jednoho z reaktantů v komoře.

## 5 ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce se zabývá studiem heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého na platině. Ačkoliv jde v praxi o dlouhodobě používanou a studovanou reakci, její mechanismy se v literatuře často vysvětlují různými způsoby. Analýzy metodami jako SEM a AES, které se doposud používaly jen výjimečně, mohou přinést nový pohled a přispět k detailnějšímu pochopení průběhu reakce. Hlavním cílem práce bylo provedení kvantitativní Augerovy elektronové analýzy a vytvoření Augerovy mapy s cílem zjistit rozložení reaktantů na povrchu a jejich vliv na kontrast sekundárních elektronů ve skenovacím elektronovém mikroskopu.

Prvním úkolem této práce bylo vybudování dané reakce v zařízení UHV SEM. Zde se mi společně s Antonínem Jarošem po víc jak dvou měsících neúspěšných pokusů podařilo najít ideální poměr parciálního tlaku oxidu uhelnatého ke kyslíku a optimální ohřev vzorku, při kterém bylo možné pozorovat oscilační chování reakce. Po optimalizaci těchto parameterů reakce jsem provedl in-situ pozorování oscilační dynamiky dané reakce pro platinu bez pokrytí grafenem a pro platinu částečně pokrytou grafenem. Rovněž jsem se věnoval optimalizaci růstu grafenu metodu CVD. Následně se mi podařilo přenést tuto reakci do zařízení NanoSAM, provést zde růst grafenu a analýzy rozložení reaktantů na povrchu platiny. Přes počáteční neúspěchy se nakonec podařilo minimalizovat vliv elektronového svazku na složení povrchu. Dopad elektronů totiž ovlivňoval reaktanty na povrchu a měnil kontrast sekundárních elektronů, nicméně optimalizací měřicího protokolu se podařilo změřit plošné rozložení molekul oxidu uhelnatého a kyslíku na platinovém zrně. Vzhledem k dlouhé době AES analýzy bylo třeba snížit dynamiku reakce. To se podařilo pomocí paralelního snižování parciálních tlaků reakčních plynů. Reakci se tímto způsobem podařilo v podstatě zastavit a díky tomu bylo možné změřit plošné rozložení reaktantů, které se při standardních podmínkách v čase mění. Současně byla vytvořena metodika, která pomocí Augerových spekter umožňuje identifikovat přítomnost těchto reaktantů na povrchu platiny. Danou metodiku lze použít pro další výzkum chování této reakce. Byla rovněž provedena 2D Augerova analýza grafenových ostrůvků.

Provedené experimenty rozšířily spektrum metod používaných ke studiu katalytické oxidace oxidu uhelnatého především o analýzu metodou AES, i když je v literatuře považováno její použití za nemožné [8].



## LITERATURA

- [1] SHABER, Lauren. *The History of the Electron Microscope* [online]. 13. 9. 2018 [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/the-history-of-the-electron-microscope/>
- [2] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER, DUB, Petr, ed. Fyzika. 2., přeprac. vyd. Přeložil Miroslav ČERNÝ. Brno: VUTIUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [3] Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. Editor Weillie ZHOU, editor Zhong Lin WANG. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-33325-0.
- [4] SURFACE SCIENCE. *The LibreTexts libraries* [online]. London: Queen Mary, University of London, 2020 [cit. 2020-12-28]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Book%3A\\_Surface\\_Science\\_\(Nix\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Surface_Science_(Nix))
- [5] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. Nanoskopie [online]. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012 [cit. 2021-03-25]. ISBN 978-80-244-3102-4. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/kniha-nanoskopie>
- [6] VIJ, D.R., ed. Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. 1. USA: Springer, 2006, 742 s. ISBN 978-0-387-37590-8.
- [7] VICKERMAN, John C. a Ian S. GILMORE, ed. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. 2. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-01763-0.
- [8] ERT, Gerhard a Ronald IMBIHL. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Chemical Reviews [online]. 1995, 95(3), 697-733 [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr00035a012>
- [9] ERTL, G. Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces. Science [online]. 1991, 254(5039), 1750-1755 [cit. 2021-03-25]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: [doi:10.1126/science.254.5039.1750](https://doi.org/10.1126/science.254.5039.1750)
- [10] BARSUK, Daria. Metallurgical Design of New Nanoporous Structures [online]. Universidade federal de São Carlos, 2017 [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/323769144\\_Metallurgical\\_Design\\_of\\_New\\_Nanoporous\\_Structures](https://www.researchgate.net/publication/323769144_Metallurgical_Design_of_New_Nanoporous_Structures)
- [11] R. ANDERSON, John a Michel BOUDART. Catalysis: Science and Technology [online]. 1. Berlin: Springer-Verlag, 1983 [cit. 2021-03-10]. ISBN 978-3-642-93229-8. Dostupné z: <https://www.springer.com/gp/book/9783642932311>
- [12] DICKE, J., H.H. ROTERMUND a J. LAUTERBACH. Formation of surface oxides on Pt(100) during CO oxidation in the millibar pressure range. Surface Science [online]. Elsevier, 2000 [cit. 2021-03-01]. Dostupné z: [www.elsevier.nl/locate/susc](http://www.elsevier.nl/locate/susc)
- [13] SUN, Jie, Youngwoo NAM, Niclas LINDVALL, Matthew T. COLE, Kenneth B. K. TEO, Yung WOO PARK a August YURGENS. Growth mechanism of graphene on platinum: Surface catalysis and carbon segregation. *Applied Physics Letters* [online]. AIP Publishing LLC., 2014, 104(152107), 5 [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4871978>
- [14] SILLER, R.H., W.A. OATES a R.B. MCLELLAN. The solubility of carbon in palladium and platinum. Journal of the Less Common Metals [online]. 1. Netherlands, 1968, s. 71-73 [cit. 2021-03-15]. ISSN 0022-5088. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90158-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90158-6)

- [15] QIANG, Fu, Cui YI, Mu RENTAO, Jin LI a Bao XINHE. Enhanced reactivity of graphene wrinkles and their function as nanosized gas inlets for reactions under graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2013, 15(19042), 7 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C3CP52115J>
- [16] PALACIO, Irene a Concepción ALONSO. Chemistry below graphene: Decoupling epitaxial graphene from metals by potential-controlled electrochemical oxidation [online]. Elsevier, 2018, 129, 837-846 [cit. 2021-5-2]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.104](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.104)
- [17] ADDOU, Rafik, Arjun DAHAL a Matthias BATZILL. Growth of a two-dimensional dielectric monolayer on quasi-freestanding graphene. *Nature Nanotechnology* [online]. 2013, 8(1), 41-45 [cit. 2021-04-18]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: [doi:10.1038/nnano.2012.217](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.217)
- [18] ERTL, G., ELEY, D.D., Herman PINES a Paul B. WEISZ, ed. Oscillatory Catalytic Reactions at Single-Crystal Surfaces. *Advances in Catalysis* [online]. Elsevier, 1990, 213-277 [cit. 2021-04-03]. ISSN 0360-0564. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360056408603661>
- [19] PERILLI, Daniele, Sara FIORI, Mirco PANIGHEL, Hongsheng LIU, Cinzia CEPEK, Maria PERESSI, Giovanni COMELLI, Cristina AFRICH a Cristiana DI VALENTIN. Mechanism of CO Intercalation through the Graphene/Ni(111) Interface and Effect of Doping. *The journal of physical chemistry letters* [online]. 2020, 11(20), 8887–8892 [cit. 2021-04-03]. ISSN 19487185. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.jpcllett.0c02447](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02447)



## SEZNAM ZKRATEK

ZKRATKA	VYSVĚTLIVKA
AES	Auger Electron Spectroscopy – Augerova elektronová spektroskopie
CEITEC	Central European Institute of Technology – Středoevropský technologický institut
CVD	Chemical Vapor Deposition – Chemická depozice z par
SAM	Scanning Auger Microscope – Rastrovací Augerův mikroskop
SEM	Scanning Electron Microscope – Rastrovací elektronový mikroskop
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy – Teplotní desorpční spektrometrie
UHV	Ultra-High Vacuum – Ultra vysoké vakuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato a upraveno podle [3].	4
Obrázek 2 Druhy signálů uvolněných z preparátu po dopadu primárních elektronů. Převzato a upraveno podle [3].	5
Obrázek 3 Aparatura UHV SEM. 1 elektronový tubus s příslušenstvím, 2 analytická komora, 3 základní komora, 4 zdroj stejnosměrného proudu, 5 turbomolekulární vývěva, 6 antivibrační rám.	6
Obrázek 4 Schéma znázorňující Augerův jev ve třech krocích. Převzato a upraveno podle [6].	7
Obrázek 5 Aparatura NanoSAM: 1 analyzační komora, 2 elektronovým mikroskopem s příslušenstvím, 3 hemisférický analyzátor, 4 preparační komora, 5 zdroj stejnosměrného proudu, 6 antivibrační rám.	9
Obrázek 6 Schématický mechanismus oxidace oxidu uhelnatého. V prvním sloupci je zobrazeno pokrytí povrchu oxidem uhelnatým, který působí jako inhibitor pro adsorpci kyslíku. Ve druhém sloupci je znázorněn mechanismus vzniku oxidu uhličitého z povrchu pokrytým molekulami kyslíku. Upraveno podle [9].	11
Obrázek 7 Schematický energetický diagram pro oxidaci oxidu uhelnatého na platinovém katalyzátoru (dolní cesta), kde <i>g</i> značí molekulu v plynné formě a <i>ads</i> značí adsorbovanou molekulu na povrchu katalyzátoru. Energie jsou uvedeny v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Převzato a upraveno z [11].	12
Obrázek 8 Snímek z PEEM demonstrující časový vývoj spirál s odlišnými periodami rotace a vlnovými délkami během oxidace oxidu uhelnatého na Pt (110): $T = 448 \text{ K}$ , $p_{\text{CO}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mBar}$ , $p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mBar}$ . Převzato z [8].	13
Obrázek 9 Simulace oscilační kinetiky oxidace oxidu uhelnatého na povrchu Pt (110). Převzato a upraveno z [9].	13
Obrázek 10 Rekonstruované a nerekonstruované povrchy pro tři roviny s nízkým indexem Pt. Převzato a upraveno z [8].	14
Obrázek 11 Dávkování oxidu uhelnatého po 1 minutě: a) signál oxidu uhelnatého z regulátoru průtoku; b) parciální tlak oxidu uhličitého uvnitř reakční komory uvedený v libovolných jednotkách. Převzato a upraveno z [12].	15
Obrázek 12 Augerovo spektrum čistého povrchu Pt (100) (a), a po 20 minutách cyklické oxidace oxidem uhelnatým při 473 K (b). Čísla označují umístění minimální polohy píku a intenzita je uvedena v libovolných jednotkách. Převzato a upraveno z [12].	16
Obrázek 13 Namotaný platinový drátek na keramické trubičce po proběhlém procesu čištění.	17
Obrázek 14 Paletka se vzorkem umístěna na stolku během opravy daného zařízení.	18
Obrázek 15 (a) jednovrstevný grafen; (b) grafenové ostrůvky na první vrstvě grafenu.	19
Obrázek 16 a) vrásky na povrchu platiny; b) zvětšené zrno z obrázku a).	20
Obrázek 17 Časový vývoj růstu grafenu. Počáteční ohřívací proud 2,5 A klesal rychlostí 0,001 A/s pro (a)-(h). Poslední obrázek (ch) je při proudu 0 A.	21
Obrázek 18 Ramanova spektra pro grafen na platině: a) na různých místech grafenem pokrytém vzorku; b) na místě pokrytém vícevrstevným grafenem. Intenzita je uvedena v libovolných jednotkách. (Měřeno společně s kolegy Vojtěchem Míkeráskem a Antonínem Jarošem).	22
Obrázek 19: a) Grafenové ostrůvky pod elektronovým mikroskopem; b) mapa rozložení uhlíku na povrchu platiny.	22
Obrázek 20: a) Ostrůvek s jednou a se dvěma grafenovými vrstvami pod elektronovým mikroskopem s vyznačenými místy pro měření spekter; b) mapa rozložení uhlíku na povrchu platiny.	23
Obrázek 21 Bodová Augerova spektra pro body zobrazené na obrázku 20 a).	23

Obrázek 22 a) Vzorek pro měření heterogenní katalytické oxidace oxidu uhelnatého; b) schodovitý přechod. ....	24
Obrázek 23 Katalytická reakce na jednom zrně. Měřeno při konstantním zvyšování ohřivacího proudu rychlostí 0,00008 A/s z počáteční hodnoty 0,65 A. ....	25
Obrázek 24 Katalytická reakce na jednom zrně s přítomností grafenových ostrůvků (příklad dvou ostrůvků je zobrazen modrou šipkou v obrázku f)) při konstantním proudu 0,80 A. ....	27
Obrázek 25 Závislost kontrastu na čase, kde a) je zobrazuje závislost pro platinu pokrytou grafenem a b) zachycuje závislost pro platinu bez pokrytí. Hodnota kontrastu 0 symbolizuje černou barvu a hodnota kontrastu 255 symbolizuje bílou barvu. Kontrast byl naměřen z ploch vyznačených na obrázku 24 a). ....	27
Obrázek 26 Katalytické reakce na povrchu platiny v zařízení NanoSAM při konstantním proudu 0,40 A. Na obrázcích a)-e) je zvýrazněn postup reakce. ....	29
Obrázek 27 Časový vliv měření na zkoumanou reakci po proběhlé analýze povrchu při proudu 0,40 A. ....	30
Obrázek 28 Augerova spektra pro různé hodnoty energie primárního svazku. Měřeno při proudu 0,2 A a tlaku oxidu uhelnatého o hodnotě $9 \cdot 10^{-6}$ Pa. Měření se liší pouze mírnou změnu místa měření. ....	31
Obrázek 29 Augerova spektra pro oxid uhelnatý adsorbovaný na platině při parciálním tlaku $1 \cdot 10^{-5}$ Pa: a) uhlíkové spektrum; b) kyslíkové spektrum; c) platinové spektrum. ....	32
Obrázek 30 Augerova spektra pro kyslík adsorbovaný na platině při parciálním tlaku $1 \cdot 10^{-5}$ Pa: a) uhlíkové spektrum; b) kyslíkové spektrum; c) platinové spektrum. ....	33
Obrázek 31 Místo měření spektra s převahou oxidu uhelnatého během reakce, kde a) je na začátku měření a b) je po proběhlém měření. ....	34
Obrázek 32 Místo měření spektra s převahou kyslíku během reakce, kde a) je na začátku měření a b) je po proběhlém měření. ....	35
Obrázek 33 Augerova spektra pro zkoumanou reakci při tlaku $3,2 \cdot 10^{-5}$ Pa: a) uhlíkové spektrum; b) kyslíkové spektrum; c) platinové spektrum. ....	35
Obrázek 34 Plochy jednotlivých sledovaných píků dané reakce: a) Platinový pík ( $Pt_3$ NNN) v oblasti 280 eV; b) Uhlíkový pík v oblasti 275 eV; c) kyslíkový pík v oblasti 515 eV; d) platinový pík ( $Pt_4$ MNN) v oblasti 1960 eV. Plocha uvedena v libovolných jednotkách. ....	37
Obrázek 35 Zmražená reakce: a) před začátkem vytváření mapy; b) po vytvoření mapy s minimálním rozlišením; c) po skončení měření další mapy uvedené, která byla bez prvkového kontrastu. ....	38
Obrázek 36 Rozložení uhlíku (a) a kyslíku (b) na povrchu zobrazeného na obrázku 35 b). Světlejší odstíny značí vyšší zastoupení daného prvku a tmavší opak. ....	38
Obrázek 37 Postupná změna kontrastu vln a pozadí. Měření a analýza byla provedena kolegou Antonínem Jarošem na zařízení UHV SEM a pomocí programu Python v dubnu 2021. ....	39

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Střední volná dráha a hustota plynu pro různé stupně vakua. Převzato a upraveno z [4]. .....	4
Tabulka 2 Rentgenová notace stavů elektronové energie, kde $j$ symbolizuje celkový kvantový moment hybnosti a XPS je rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Převzato a upraveno podle [6]. .....	8