

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Johana Dalíková

**Bimetalické tenké vrstvy 3d kovů pro  
katalytickou konverzi CO<sub>2</sub>**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Viktor Johánek,  
Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FP

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

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

V ..... dne .....

Podpis autora

Děkuji mému vedoucímu Doc. RNDr. Viktoru Johánkovi, Ph.D. za veškerou pomoc a podporu s touto prací, Prof. RNDr. Karlu Maškovi, Ph.D. za pomoc s magnetronovým naprašováním prvních zkušebních vzorků, Doc. RNDr. Václavu Nehasilovi, Dr. za podnětné připomínky a propůjčení aparatury, na niž byla většina experimentů provedena. Děkuji Josefovi Kučerovi, že jest můj nejlepší kamarád.  
Děkuji mým přátelům a rodině za podporu.

Název práce: Bimetalické tenké vrstvy 3d kovů pro katalytickou konverzi CO<sub>2</sub>

Autor: Johana Dalíková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. RNDr. Viktor Johánek, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt:

V této práci byly zkoumány katalytické vlastnosti mědi na substrátu oxidu kobaltnatého. Byly připraveny dva vzorky - jeden napařením mědi na zoxidovaný kobaltový substrát a druhý referenční odstraněním povrchové vrstvy ze vzorku prvního. Oba vzorky byly vystaveny proudu oxidu uhličitého CO<sub>2</sub> a plynného vodíku H<sub>2</sub> a byla pomocí hmotové spektroskopie sledována množství produktů za různých teplot v rozsahu 300–740 K. Vzorek s přítomností měděných nanočástic vykazuje vyšší reaktivitu a při vyšších teplotách selektivitu směrem k formaldehydu.

Klíčová slova:

oxid uhličitý, vodík, redukce, katalyzátor

Title: Bimetallic 3d-metal-based thin films for catalytic conversion of CO<sub>2</sub>

Author: Johana Dalíková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor:

Doc. RNDr. Viktor Johánek, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract:

In this thesis catalytic properties of copper on cobalt oxide substrate were researched. Two samples were prepared - one by sputtering copper on oxidized cobalt substrate and one by removing surface layers from the first for reference. Both samples were exposed to gas beams of carbon dioxide CO<sub>2</sub> and hydrogen H<sub>2</sub> and with mass spectroscopy the amount of products was monitored under different temperatures in the range of 300–740 K. The sample with copper nanoparticles present shows higher reactivity and at higher temperatures selectivity towards formaldehyde.

Keywords:

carbon dioxide, hydrogen, reduction, catalyst

# Obsah

Úvod	2
<b>1 Použité měřicí metody</b>	<b>4</b>
1.1 Metoda XPS . . . . .	4
1.2 Metoda QMS . . . . .	6
1.2.1 Fragmentace . . . . .	7
1.3 Iontové dělo . . . . .	7
<b>2 Příprava vzorku Cu/CoO</b>	<b>8</b>
2.1 Výpočet tloušťky vrstvy oxidu kobaltnatého . . . . .	11
2.2 Růst mědi na substrátu oxidu kobaltu . . . . .	11
<b>3 Katalytické reakce</b>	<b>16</b>
3.1 Očekávané a možné katalytické reakce . . . . .	16
<b>4 Měření se vzorkem Cu/CoO</b>	<b>18</b>
4.1 Postup měření . . . . .	18
4.2 Citlivostní faktor . . . . .	18
4.3 Výsledky reakčního experimentu . . . . .	18
4.4 Tranzientní jevy . . . . .	20
4.5 Analýza stavu vzorku Cu/CoO po reakčním experimentu . . .	22
4.5.1 Hloubkový profil . . . . .	25
<b>5 Měření s referenčním vzorkem CoO</b>	<b>27</b>
5.1 Analýza stavu referenčního vzorku po reakčním experimentu .	28
<b>Závěr</b>	<b>30</b>
<b>Bibliografie</b>	<b>31</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>34</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>36</b>
<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>37</b>

# Úvod

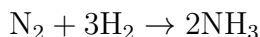
V současné době (rok 2024) je jedním z environmentálních problémů příliš vysoká a neustále narůstající koncentrace oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  v zemské atmosféře vlivem lidské činnosti. Jedním z možných řešení je vhodné umístění katalyzátorů do blízkosti jeho zdrojů, jenž by jej za vhodných podmínek přeměnily na jinou molekulu, kterou by bylo možné průmyslově využít. [1][2]

Nemalou část produkce oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  zapříčiněnou lidským činním tvoří vedlejší produkt spalování paliva motorovými prostředky. Při nalezení a realizaci adekvátního katalyzátoru by nejen bylo možné části vyprodukovaného oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  zamezit vstupu do okolního vzduchu, ale i jej přeměnit na meziprodukt, jenž by následně mohl být využit např. jako palivo pro totéž nebo podobná zařízení. Dobrymi kandidáty na výsledný produkt jsou uhlovodíky, proto vstupními reaktanty použitými v této práci jsou plynný oxid uhličitý  $\text{CO}_2$  a vodík  $\text{H}_2$ . [3][4][5]

V současné době je slibným a nepříliš probádaným katalyzátorem tenká 3d vrstva mědi Cu na substrátu kobaltu Co či oxidu kobaltnatého  $\text{CoO}$ . Různé způsoby přípravy vedou k různým povrchovým morfologiím, jenž mohou mít zásadní vliv na výslednou reaktivitu. [3][4][6][7][8][9]

Fyzika povrchu zkoumá vrstvy objektů do hloubek typicky několika nanometrů. Spousta materiálů nabývá odlišných fyzikálních vlastností při různé povrchové krystalografické orientaci, morfologii, jejich složení a celkové dimenzi. Jedním z jejich hlavních objektů zkoumání jsou katalyzátory - objekty na jejichž povrchu dojde k přeměně jedné nebo více molekul na jinou/jiné.

Přítomnost samotných katalyzátorů je klíčová v řadě chemických procesů. Například plynný vodík  $\text{H}_2$  a dusík  $\text{N}_2$  spolu nereagují, ale na povrchu železného katalyzátoru dojde k rekombinaci molekul a vznikne amoniak. Reakci lze zapsat



Rovněž složení katalyzátorů je zásadní. Samotná měď nebo kobalt reakci plynného vodíku  $\text{H}_2$  a oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  neumožní, ale jejich rozhraní, oxidy nebo rozhraní mědi a kobaltu a jejich oxidů již katalytické vlastnosti vykazovat může. [7][6]

Nakonec struktura povrchu může hrát velikou roli co se týče jeho reaktivity. Destička zlata s rovným povrchem je nereaktivní, zatímco nanovlákna zlata o průměru přibližně 5 nm jsou velmi dobrými katalyzátory. [10]

Za zkoumaný katalyzátor v této práci byla na základě [3][4][6][7][8][9] vybrána tenká vrstva mědi na zoxidovaném kobaltovém substrátu.

# 1. Použité měřicí metody

## 1.1 Metoda XPS

Metoda XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) je způsob, kterým lze zkoumat složení a strukturu povrchu materiálu do hloubek několika nanometrů. Je založena na fotoelektrickém jevu, kdy dopadající světlo v oblasti rentgenového záření uvolní z kovu fotoelektron, pro jehož kinetickou energii  $E_K$  platí rovnice

$$h\nu = E_B + E_K + W$$

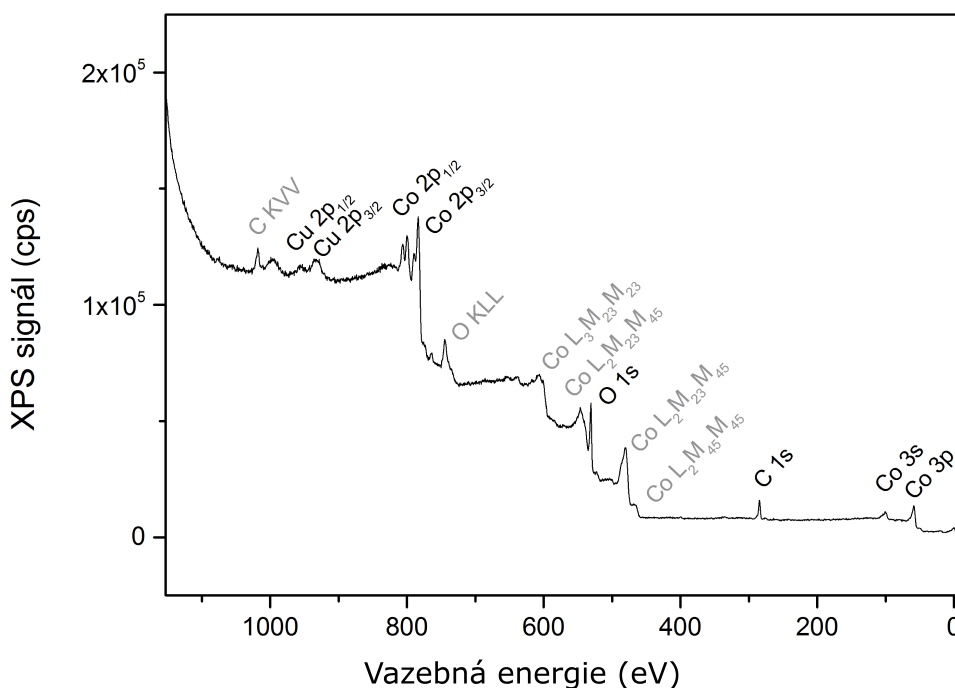
kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  frekvence dopadajícího monochromatického záření,  $E_B$  vazebná energie elektronu a  $W$  výstupní práce analyzátoru. Veličiny vazebná energie  $E_B$  a výstupní práce  $W$  jsou závislé na materiálu kovu.

Výsledkem měření XPS metodou je závislost počtu detekovaných fotoelektronů na vazebné  $E_B$ , případně kinetické energii  $E_K$ . V ní lze rozpoznat charakteristické peaky příslušející chemickým prvkům a podle nich určit chemické složení zkoumaného vzorku. Příklad takzvaného širokého spektra, neboli celé proměřené relevantní závislosti, je uveden na obrázku 1.1. Zde lze vidět ostré peaky, jenž odpovídají detekovaným fotoelektronům, které byly uvolněny z elektronového obalu atomů povrchu zkoumaného vzorku. Rovněž jsou přítomny i Augerovy peaky, které jsou způsobeny detekcí Augerových elektronů. Tyto peaky jsou typicky širší než ty fotoelektronové a tvoří celé série přechodů.

Podle struktury fotoelektronových peaků lze dále určit chemický stav přítomných prvků, tedy např. zdali jsou součástí nějaké chemické struktury nebo molekuly a případně které. Typicky různé chemické stavy mají hlavní peak na různých polohách, které se od sebe liší řádově o desetiny až jednotky elektronvoltů. Pokud je v povrchu přítomno více stavů stejného atomu (například dva různé oxidy), pak je naměřený fotoelektronový peak rozštěpený (pokud jsou peaky odpovídajících stavů dostatečně daleko), nebo je asymetrický (pokud jsou naopak příliš blízko).

Po normalizaci plochy vybraného peaku odpovídající jistému prvku na plochu celého spektra lze porovnávat koncentrace tohoto prvku v povrchu napříč různými vzorky. Normalizace je nutná z důvodu z různých intenzit





Obrázek 1.1: Široké spektrum zoxidovaného a ovzduším kontaminovaného kobaltového vzorku naměřené metodou XPS: černě jsou popsány fotoelektronové peaky a šedě Augerovy.

dopadajícího rentgenového záření během jednotlivých měření, jenž je především způsobená odlišnou vzdáleností zdroje rentgenového záření od vzorku.

Pro bližší analýzu spektra je zapotřebí provést fit regionu příslušející peaku náležící vybrané elektronové hladině zkoumanému prvku. Typicky je volen peak odpovídající nejvyšší elektronové hladině, jelikož je nejintenzivnější. Fit peaků je prováděn Voigtovou funkcí a pozadí Shirleyho funkcí. Pro reprezentativní účely jsou výsledky měření XPS vynášeny s již odečteným pozadím, jako tomu je nadále v této práci.

Pokud je rozdíl poloh peaků dvou různých chemických stavů téhož prvku  $X$  příliš malý na to, aby šly spolehlivě rozpoznat a fitovat, lze využít znalosti takzvaného Augerova parametru. Augerův parametr  $\alpha'$  je hodnota dána vztahem

$$\alpha' = E_k(X_{\text{Aug}}) + E_B(X) \quad (1.1)$$

kde  $E_k (X_{Aug})$  je poloha Augerova peaku prvku X měřená v kinetické energii a  $E_B (X)$  poloha fotoelektronového peaku prvku X měřená v vazebné energii.

Pro tuto metodu je důležité provádět měření v UHV (ultravysoké vakuum), aby docházelo k minimálnímu počtu srážek uvolněných elektronů před jejich zaznamenáním detektorem, jenž by mohlo změnit jejich kinetickou energii  $E_K$  či trajektorii.

## 1.2 Metoda QMS

Hlavní část QMS (kvadrupolový hmotností spektrometr) se skládá z čtyř tyčí, kde každé protější dvě jsou vodivě spojeny a je na ně přivedeno stejnoměrné i střídavé RF (rádiová frekvence) napětí. Na ionty pohybující se podél těchto tyčí tak působí elektrostatická síla, jenž způsobí, že pouze ty s určitým poměrem své hmotnosti a náboje  $m/z$  projdou bez srážky s tyčemi.

Měřenou veličinou je proud, jenž tvoří ionty s příslušným poměrem  $m/z$ , které dorazí do detektoru. Typicky se zvolí několik těchto hodnot  $m/z$  relevantních pro daný experiment, kde pro každou je měřena závislost signálu detekovaných částic s příslušným poměrem  $m/z$  na čase. Takto lze zkoumat katalýzu různých molekul pro různé podmínky (teplotu, množství přítomných reaktantů, atd.).

Pro vyhodnocení reaktivity je vhodné vynést závislost počtu detekovaných částic  $r$  na teplotě  $T$ . Někdy bývá vhodnější vynést data v takzvaném Arrheniově grafu, jenž je závislostí přirozeného logaritmu počtu detekovaných částic  $\ln r$  na reciproké teplotě  $1/T$ . Zde má pak případná exponenciální reaktivní závislost tvar přímky. Pokud při určité teplotě dojde ke změně reakčního režimu (změnou chemické či morfologické struktury povrchu katalyzátoru, zvýhodněním jiné reakce vlivem teploty, atd.), tedy pokud začne dominovat produkce jiné molekuly, či produkce hlavního produktu je potlačena nebo zvýšena, bude mít závislost v Arrheniově grafu tvar lomené přímky.

I u této metody je důležité pracovat za nízkých tlaků za účelem minimalizace detekce molekul okolní atmosféry a srážek detekovaných molekul s nimi.

$m/z$ (amu)	relativní intenzita
28	100,0
12	4,7
16	1,7
29	1,2

Tabulka 1.1: relativní intenzita naměřených poměrů hmotnosti a náboje částice  $m/z$  pro oxid uhelnatý CO metodou QMS. [20]

### 1.2.1 Fragmentace

Pro identifikaci přítomnosti dané molekuly je zapotřebí znát její hmotnostní spektrum neboli takzvanou fragmentaci. Během ionizace molekuly může dojít k jejímu rozpadu. Pravděpodobnosti, že k tomuto procesu při dané energii impaktujících elektronů dojde, jsou pro každou molekulu známé a lze je dohledat například v [20]. Kromě toho může mít daná molekula ve spektru příspěvky odpovídající jejím různým izotopům. Příklad fragmentace oxidu uhelnatého CO je uveden v tabulce 1.1.

Hodnotu  $m/z = 28$  amu má samotná jednou zionizovaná molekula oxidu uhelnatého CO,  $m/z = 12$  amu má kyslík O a  $m/z = 16$  amu uhlík C. Navíc je zde i izotopický příspěvek oxidu uhelnatého, který nevzniká ionizací  $m/z = 29$  amu. Při posuzování přítomnosti molekul, jejichž některé hmoty se ve spektru překrývají, lze vycházet právě z těchto fragmentačních poměrů jako způsobu jejich rozlišení.

## 1.3 Iontové dělo

Pomocí iontového děla je možné odstranit část materiálu z povrchu vzorku. Tato procedura je založena na ionizaci atomů inertního plynu (v našem případě argonu Ar) a jejich následném urychlení pomocí vysokého napětí. Tyto urychlené ionty mají dostatečně velkou energii na to, aby při jejich srážce s částicí v povrchu vzorku mohlo dojít k jejímu uvolnění a opuštění vzorku.

Inertní plyn je užíván proto, že s povrchem nereaguje. Rovněž je zapotřebí provádět tuto metodu v UHV, aby se minimalizoval počet srážek argonových iontů s molekulami vyplňujícími prostředí mezi vzorkem a dělem a také aby nedocházelo k opětné kontaminaci již očištěného povrchu vzorku.

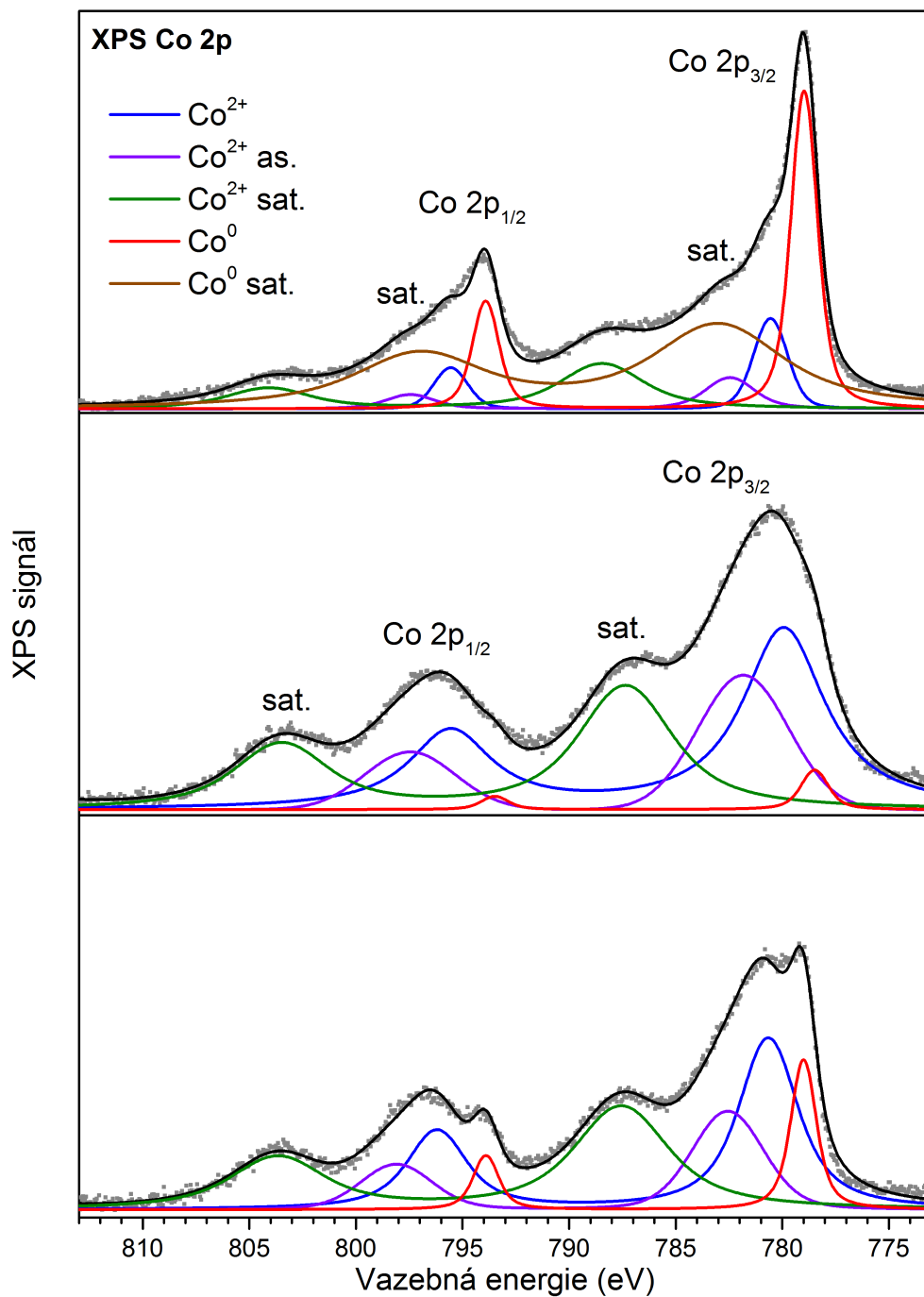
## 2. Příprava vzorku Cu/CoO

Jako katalytický vzorek Cu/CoO byl použit zoxidovaný kobaltový substrát s napařenou vrstvou mědi. Vzorek před vložením do UHV komory přirozeně zoxidoval na vzduchu a kontaminoval se z ovzduší, tedy jeho povrch obsahoval uhlík C a nepříliš dobře definovanou vrstvu oxidu. V UHV komoře byl vzorek odprášen ionotvým dělem na kovový substrát a poté vyžhán v proudu kyslíku za teploty 750 K a tlaku nad povrchem vzorku  $6 \times 10^{-7}$  Torr, díky čemuž byla vrstva oxidu kobaltu stechiometricky dobře definovaná a celkový povrch více homogenní. Poté byla napařená měď ve čtyřech krocích, kde mezi každým bylo provedeno měření XPS s rentgenovou lampou emitující na linii Mg  $K_{\alpha}$  (1253,6 eV).

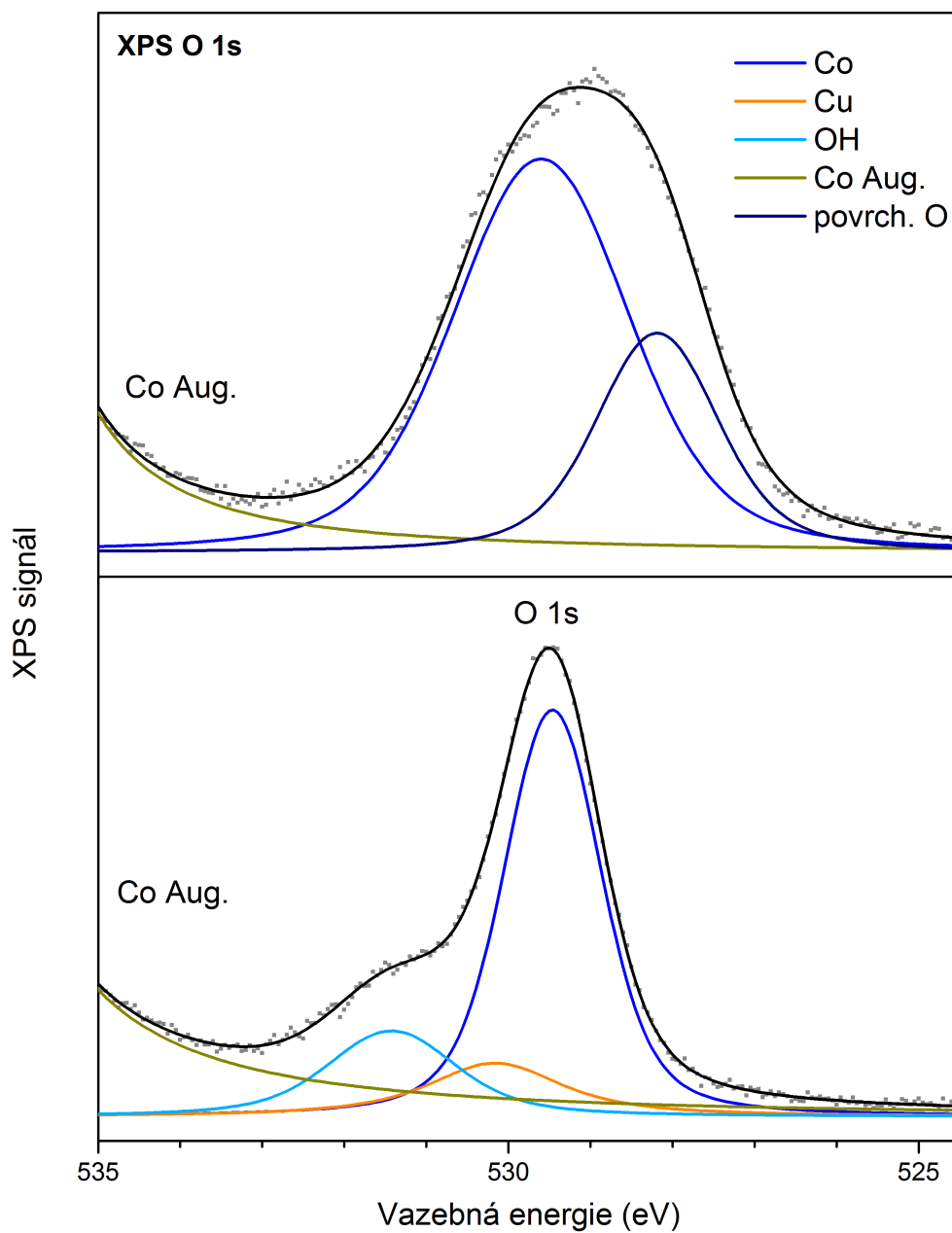
Na obrázku 2.1 je uvedeno spektrum kobaltu Co 2p před žháním v proudu kyslíku - nahoře, po žhání v proudu kyslíku - uprostřed a po napaření mědi - dole a je nafitováno do jednotlivých složek: hlavní peaky  $\text{Co}^0$  a  $\text{Co}^{2+}$  a jejich satelity, kde navíc peak  $\text{Co}^{2+}$  má asymetrickou komponentu. XPS spektra regionu 2p elektronové hladiny kobaltu byla fitována podle [12][11]. Před žháním v proudu kyslíku byl 2p peak kobaltu  $\text{Co}^{2+}$  a jeho satelity výrazně menší než peak kovového kobaltu  $\text{Co}^0$  (vizte obrázek 2.1 nahoře) v důsledku zbytkového množství kyslíku ve vzorku. Dublet odpovídající 2p elektronové hladině kobaltu se po žhání v proudu kyslíku rozštěpil (vizte obrázek 2.1 nahoře a uprostřed). Po přirozené oxidaci tento jev nebyl příliš patrný a projevil se pouhou nesymetričností dubletu. Během žhání se kobalt ještě více zoxidoval a peak odpovídající 2p hladině  $\text{Co}^{2+}$  měl větší intenzitu, zatímco peak odpovídající  $\text{Co}^0$  byl výrazně menší.

Kromě posunuté hladiny Co 2p dvojmocného kobaltu je ve spektru také patrný výrazný satelitní dublet na energii typické právě pro  $\text{Co}^{2+}$ , který vzniká v důsledku tzv. shake-up procesu při fotoemisi. [11][13]

Fit peaku elektronové hladiny 1s kyslíku O se před napařením mědi skládal z příspěvků kyslíku vázaného v krystalové struktuře oxidu kobaltnatého CoO a povrchového kyslíku, jenž představuje souhrnný příspěvek z povrchového kyslíku vázaného na místa s narušenou povrchovou symetrií (vakance, schody, atd.) (vizte obrázek 2.2 nahoře). Po depozici mědi již nebyl přítomen příspěvek od povrchového kyslíku, ale byl přítomen peak odpovídající oxidu mědného  $\text{Cu}_2\text{O}$  a povrchovým hydroxylům (vizte obrázek 2.2 dole). Jelikož po depozici byl součástí fitu kyslíku O 2p peak odpovídající oxidu mědného



Obrázek 2.1: Fit XPS spekter 2p elektronové hladiny kobaltu před žíháním v proudu kyslíku - nahoře, po žíhání v proudu kyslíku - uprostřed a po napaření mědi - dole.



Obrázek 2.2: Fit XPS spekter 1s elektronové hladiny kyslíku O před napařením mědi - nahoře a po jejím napaření - dole spolu s jednotlivými složkami fitu. Do tohoto regionu zasahuje Augerův peak kobaltu  $\text{Co L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{45}$ .

CuO, lze usoudit, že alespoň část napařené mědi na povrchu vzorku tvoří oxid.

## 2.1 Výpočet tloušťky vrstvy oxidu kobaltnatého

Pro signál substrátu  $I$  po jeho překrytí vrstvou o tloušťce  $d$  za předpokladu homogenního růstu vrstva po vrstvě platí vztah

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (2.1)$$

kde  $\lambda$  je střední volná dráha v materiálu pokrývající vrstvy pro danou kinetickou energii měřených elektronů a  $I_0$  signál substrátu před vytvořením vrstvy.

V případě tohoto měření signálem substrátu  $I_0$  je plocha peaku 2p kobaltu Co před žíháním v proudě kyslíku a signálem  $I$  signál peaku 2p kobaltu Co po žíhání, tedy po překrytí vrstvou oxidu kobaltnatého. Střední volná dráha pro oxid kobaltnatý CoO a kinetickou energii  $E_K = 471$  eV je  $\lambda_{\text{Co}}(E_k = 471 \text{ eV}) = 10,52 \text{ \AA}$

Podle vztahu 2.1 pak tloušťka vrstvy oxidu kobaltnatého  $d_{\text{CoO}}$  je

$$d_{\text{CoO}} = 30 \text{ \AA}$$

## 2.2 Růst mědi na substrátu oxidu kobaltu

Při napařování mědi na substrát může dojít k jejímu usazování na povrchu více způsoby. V případě tvoření dvojrozměrné vrstvy by byla v rámci první monovrstvy závislost fotoelektronového signálu napařené mědi Cu 2p na množství depozitu (či doby napařování při konstantním emisním proudu) lineární. Pokud se měď usazuje ve formě klastrů nebo nanočástic, pak je růst závislosti s množstvím depozitu pomalejší již při množství materiálu menší než jedna monovrstva.

Měď byla napařena ve čtyřech krocích, kde mezi každými bylo provedeno měření XPS. Byl proveden fit peaků odpovídajících 2p elektronové hladině mědi Cu podle [16][14] a byla vynesena závislost jejího signálu na napařeném množství (vizte obrázek 2.3).

Tato závislost zjevně není lineární a lze tedy usoudit, že měď tvoří na oxidu kobaltu nanočástice. Z hlediska reaktivity je tento typ růstu výhodnější, jelikož katalytické vlastnosti mívá zpravidla rozhraní těchto dvou kovů.

Podporou pro tento závěr je také závislost útlumu kobaltu na době depozice. V případě výpočtu tloušťky za předpokladu 2d růstu (vizte kapitola 2.2) by měla být závislost lineární. Odklon od lineární přímky svědčí o charakteru 3d růstu.

Měď, jenž se usadí na vrstvu oxidu kobalnatého CoO, jej poblíž vzájemného rozhraní částečně zredukuje a sebe zoxiduje, čímž se vytvoří mezivrstva oxidu mědného Cu<sub>2</sub>O. Další napařená měď roste na této vrstvě oxidu mědného Cu<sub>2</sub>O (vizte obrázek 2.4).

Po napaření mědi byl vzorek ještě jednou žíhán v proudu kyslíku ve snaze co nejvíce zregenerovat původní oxidační stav CoO substrátu. Peaky 2p mědi Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>1+</sup> se nachází na polohách velice sobě blízkých, proto pouhé provedení fitu regionu 2p elektronové hladiny mědi není vhodným postupem pro určení jejího oxidačního stavu (vizte obrázek 2.5). Vhodnější je výpočet Augerova parametru. Augerův parametr  $\alpha'_{\text{Cu}^0}$  mědi Cu<sup>0</sup> a augerův parametr  $\alpha'_{\text{Cu}_2\text{O}}$  mědi Cu<sup>1+</sup> jsou (byly dosazeny polohy Augerova peaku Cu<sub>L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub></sub> a fotoelektronového peaku Cu 2p<sub>3/2</sub>) [15][16]

$$\begin{aligned}\alpha'_{\text{Cu}^0} &= (1851,2 \pm 0,2) \text{ eV} \\ \alpha'_{\text{Cu}_2\text{O}} &= (1849,2 \pm 0,3) \text{ eV}\end{aligned}$$

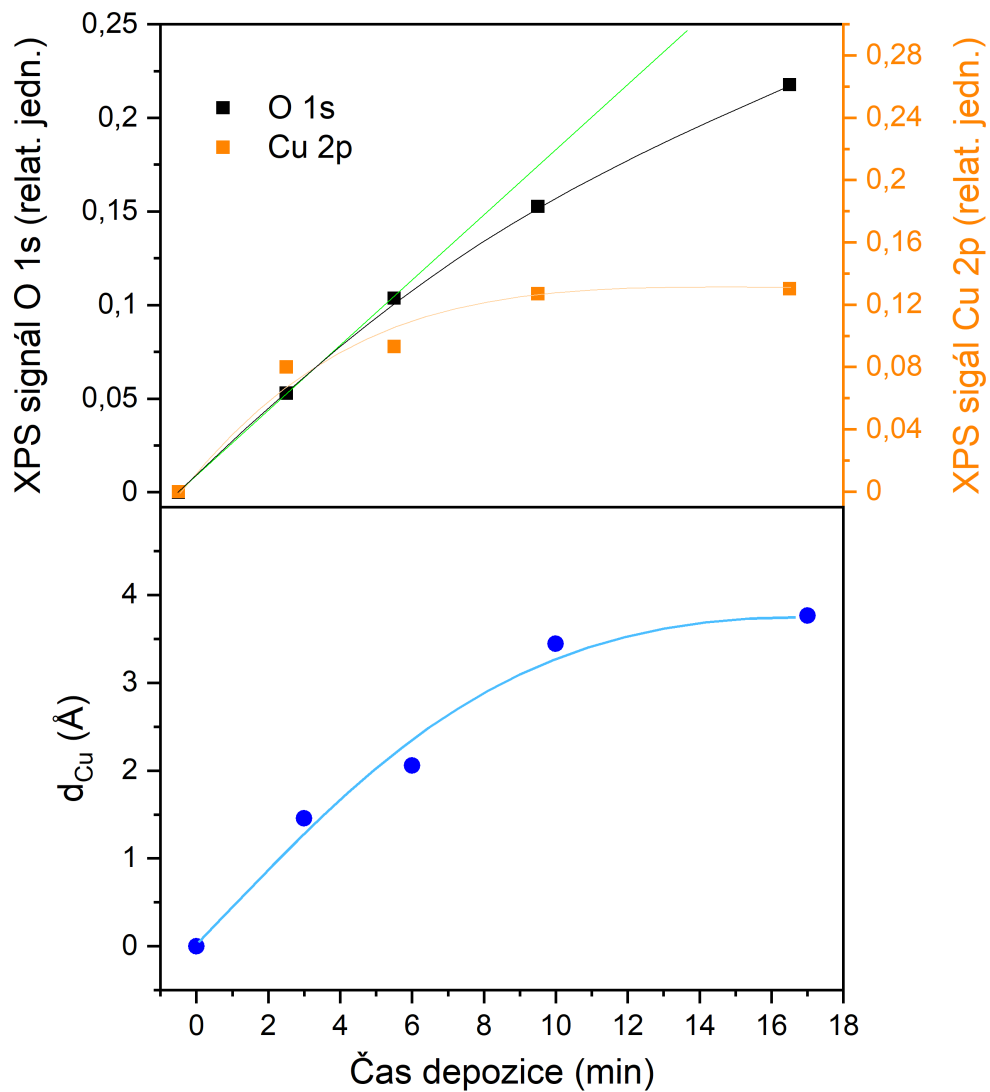
Vypočítaný Augerův parametr  $\alpha'_1$  pro vzorek Cu/CoO před poslední oxidací a  $\alpha'_2$  pro vzorek po oxidaci podle rovnice 1.1 jsou

$$\begin{aligned}\alpha'_1 &= 1850,3 \text{ eV} \\ \alpha'_2 &= 1849,4 \text{ eV}\end{aligned}$$

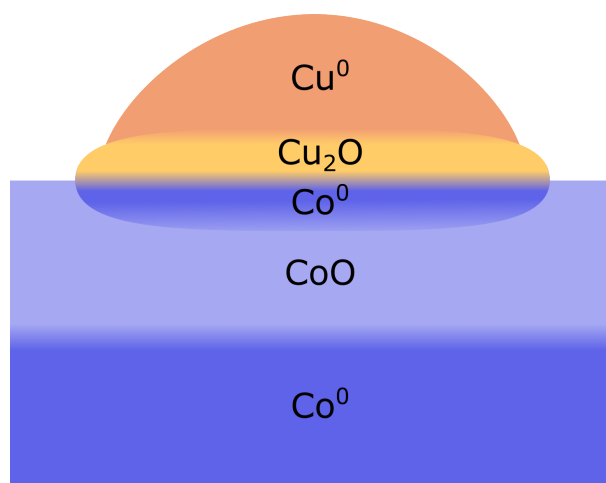
Hodnota  $\alpha'_1$  je téměř aritmetickým průměrem hodnot  $\alpha'_{\text{Cu}^0}$  a  $\alpha'_{\text{Cu}_2\text{O}}$ , z čehož lze usoudit, že po napaření mědi bylo srovnatelné množství atomů mědi v oxidačním stavu Cu<sup>0</sup> a v stavu Cu<sup>1+</sup>. K tomu došlo tak, že část atomů mědi redukovala molekuly oxidu kobalnatého CoO na povrchu vzorku, čímž sebe sama oxidovala.

Hodnota  $\alpha'_2$  je v rámci chyby rovna hodnotě  $\alpha'_{\text{Cu}_2\text{O}}$ , z čehož vyplývá, že po žíhání v proudu kyslíku došlo k oxidaci většiny mědi.

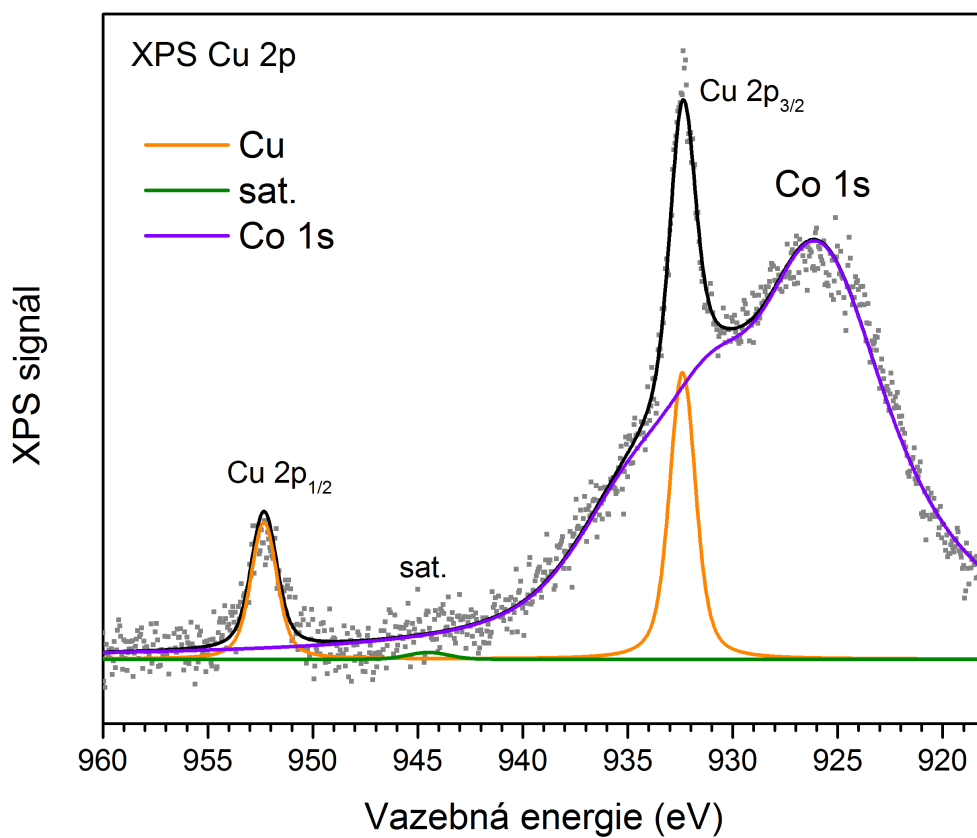




Obrázek 2.3: Závislost XPS signálu kyslíku 1s a mědi 2p na času depozice - nahore, závislost tloušťky mědi vypočítané z útlumu signálu kobaltu 2p na času depozice - dole, veškeré křivky jsou pouze vodítky pro oko.



Obrázek 2.4: Schéma modelu růstu kovové mědi a oxidu mědného na substrátu kobaltu, jenž má na povrchu vrstvu oxidu kobaltnatého

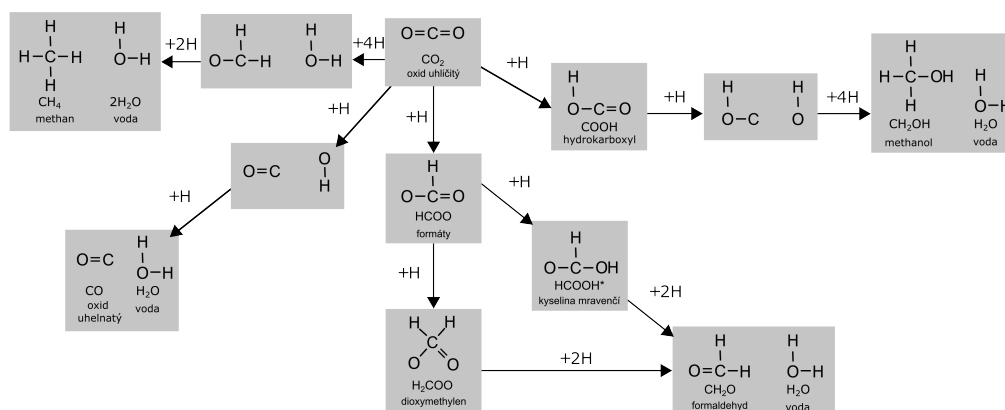


Obrázek 2.5: Fit XPS spektra 2p elektronové hladiny mědi Cu po jejím napaření spolu s jednotlivými složkami fitu. Do tohoto regionu zasahuje 1s peak kobaltu Co (fialová křivka)

# 3. Katalytické reakce

## 3.1 Očekávané a možné katalytické reakce

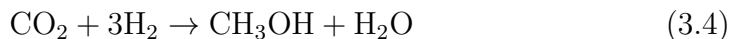
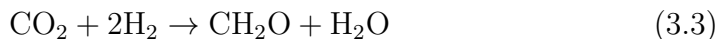
Katalytická reakce oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  na rozhraní mědi a kobaltu může probíhat různými takzvanými reakčními cestami (vizte obrázek 3.1). [4][1][5] Na povrchu katalyzátoru se molekuly absorbují (přichytí), disociují



Obrázek 3.1: Schéma možných reakčních cest pro rozhraní mědi a kobaltu.

(jejich vazby se poruší), rekombinují (vzniklé meziproducty se naváží na jiný meziproduct) a desorbují (nové molekuly opustí povrch). Čtyřmi reakčními cestami uvedenými ve schématu 3.1 jsou redukce oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  na oxid uhelnatý  $\text{CO}$ , redukce oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  skrze substituci vodíkem  $\text{H}$  na metan  $\text{CH}_4$ , částečná redukce hydrogenací uhlíku na formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  a částečná redukce vznikem hydroxylové skupiny na methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Sumární rovnice těchto reakcí jsou



U všech výše zmíněných reakcí byla vedlejším produktem voda  $\text{H}_2\text{O}$ , jenž snadno desorbuje již při pokojové teplotě, tedy se neúčastní dalších reakcí. [17][18][19]

V případě že by se při povrchových reakcích vytvářela vazba C-C (dimerizace), by mohly vznikat produkty typu ethen  $C_2H_4$  ethyn  $C_2H_2$ , ethanol  $C_2H_5OH$  a acetaldehyd  $C_2H_4O$ .

## 4. Měření se vzorkem Cu/CoO

### 4.1 Postup měření

Měření bylo provedeno v konstantním průtoku plynů oxidu uhličitého CO<sub>2</sub> a vodíku H<sub>2</sub> pro 14 různých teplot vzorku a to 300 K, 350 K, 400 K, 450 K, 480 K, 510 K, 540 K, 570 K, 600 K, 630 K, 660 K, 690 K, 720 K a 740 K. Byl opakován proces, kdy vzorek byl ohřát na příslušnou teplotu, na níž byl udržován, dokud se neustálila rovnováha.

Jelikož žádanou katalytickou reakcí byla 3.4, byl nastaven průtok pracovních plynů oxidu uhličitého CO<sub>2</sub> a vodíku H<sub>2</sub> v poměru 1:3.

### 4.2 Citlivostní faktor

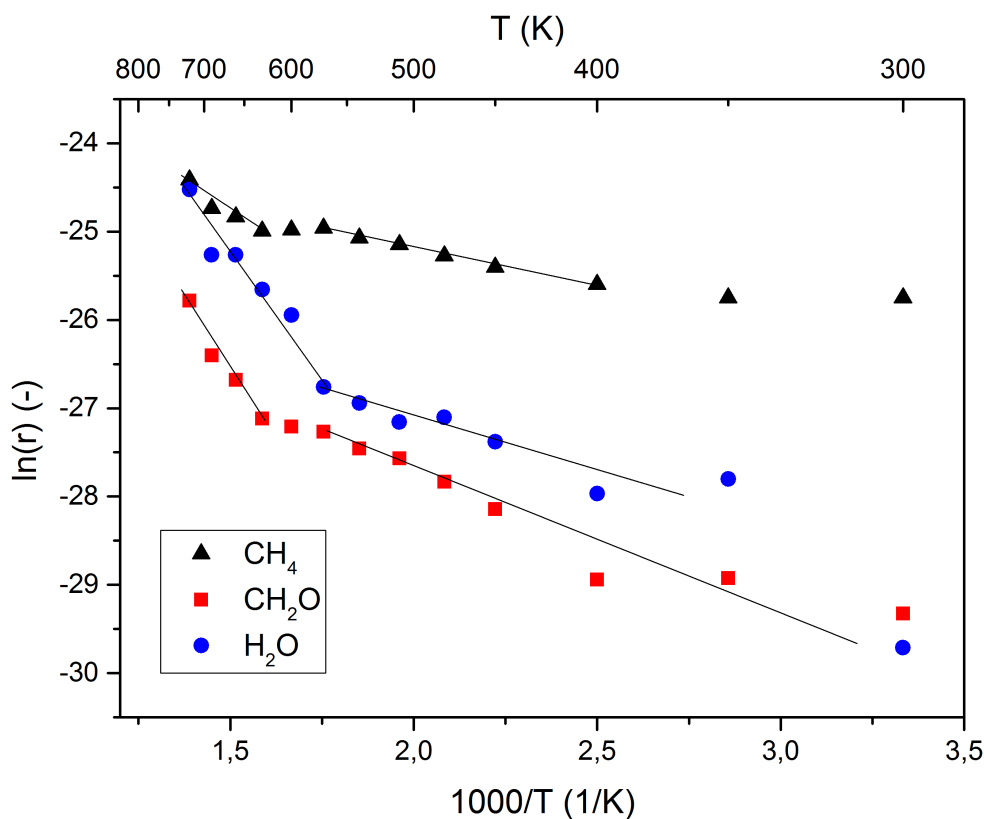
Při kvantitativním vyhodnocování výsledků měření QMS je potřeba zahrnout pravděpodobnost ionizace, která je různá pro různé molekuly. Pro relevantní molekuly je relativní pravděpodobnost ionizace uvedena v tabulce 4.1

molekula	relativní pravděpodobnost ionizace
H <sub>2</sub> O	1,12
CH <sub>4</sub>	1,4
CH <sub>2</sub> O	1,6
CH <sub>3</sub> OH	1,8

Tabulka 4.1: relativní pravděpodobnosti ionizace molekul relevantních pro měření QMS.

### 4.3 Výsledky reakčního experimentu

Na povrchu vzorku Cu/CoO docházelo k minimální katalýze methanolu CH<sub>3</sub>OH, jelikož jeho hlavní hmota je na hodnotě 31 [20], která byla naměřena nulová v průběhu celého experimentu. Tedy očekávaná reakce 3.2 nenastala. Dvouuhlíkaté sloučeniny nevznikaly, jelikož byl minimální signál na jejich hlavních hmotách 25, 26 a 27 [20]. Naopak nejvíce docházelo k tvorbě methanu CH<sub>4</sub> a formaldehydu CH<sub>2</sub>O s vodou H<sub>2</sub>O jako vedlejším



Obrázek 4.1: Závislost produkce molekul methanu  $\text{CH}_4$ , formaldehydu  $\text{CH}_2\text{O}$  a vody  $\text{H}_2\text{O}$  na reciproké teplotě pro vzorek  $\text{Cu}/\text{CoO}$  v podobě Arrheniova grafu. Osa s teplotou a vynesené úsečky jsou pouze vodítky pro oko.

produktem podle rovnic 3.2 a 3.3. Závislost produkce methanu a formaldehydu na reciproké teplotě (tzv. Arrheniův graf) lze rozdělit na tři oblasti: reaktivní režim pro nízké teploty v intervalu 300–550 K, přechodovou oblast v intervalu 550–650 K a reaktivní režim pro vysoké teploty v intervalu 650–740 K (vizte obrázek 4.1). Zřejmě došlo k morfologické či chemické změně struktury vzorku v přechodové oblasti, jelikož lineární průběh v obou reaktivních režimech je odlišný a to pro oba hlavní produkty. Produkce metanu je dominantní v režimu nízkých teplot, zatímco v režimu vysokých teplot se výrazněji postupně stává produkce formaldehydu, jelikož závislost množství jeho produkce na reciproké teplotě má větší směrnici.

Nelze přesně srovnávat absolutní množství vyprodukovaných molekul mezi sebou z důvodu faktoru úhlového rozdělení produktu, které při tomto provedení experimentu nijak nelze zjistit. Avšak lze dojít k určitým závěrům ohledně reakční kinetiky ze směrnic lineárních částí.

Reakční konstanta  $r$  je veličina udávající počet vyprodukovaných molekul za jednotku času na jednotce plochy povrchu katalyzátoru. Pro jednoduchý tepelně aktivovaný reakční krok platí

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

kde  $A$  je multiplikační konstanta závisující na vlastnostech katalyzátoru a v nejjednodušším případě nezávislá na teplotě a pokrytí povrchu,  $T$  je absolutní teplota povrchu,  $k_B$  Boltzmannova konstanta a  $E_a$  je aktivační energie kritického reakčního kroku. Čím je aktivační energie menší, tím je obecně katalyzátor ekonomičtější.

Pomocí lineární regrese lineárních částí závislost produkce molekul na reciproké teplotě lze skrze vztah 4.1 vypočítat aktivační energie pro metan  $\text{CH}_4$  a formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  pro interval nízkých teplot (300–550 K) a interval vysokých teplot (600–740 K), jenž jsou shrnuty v tabulce 4.2.

Molekula	Aktivační energie (eV)	
	Interval nízkých teplot	Interval vysokých teplot
$\text{CH}_4$	0,074	0,56
$\text{CH}_2\text{O}$	0,16	0,24

Tabulka 4.2: Aktivační energie pro katalýzu methanu  $\text{CH}_4$  a formaldehydu  $\text{CH}_2\text{O}$  na vzorku Cu/CoO pro interval nízkých teplot (300–550 K) a interval vysokých teplot (600–740 K).

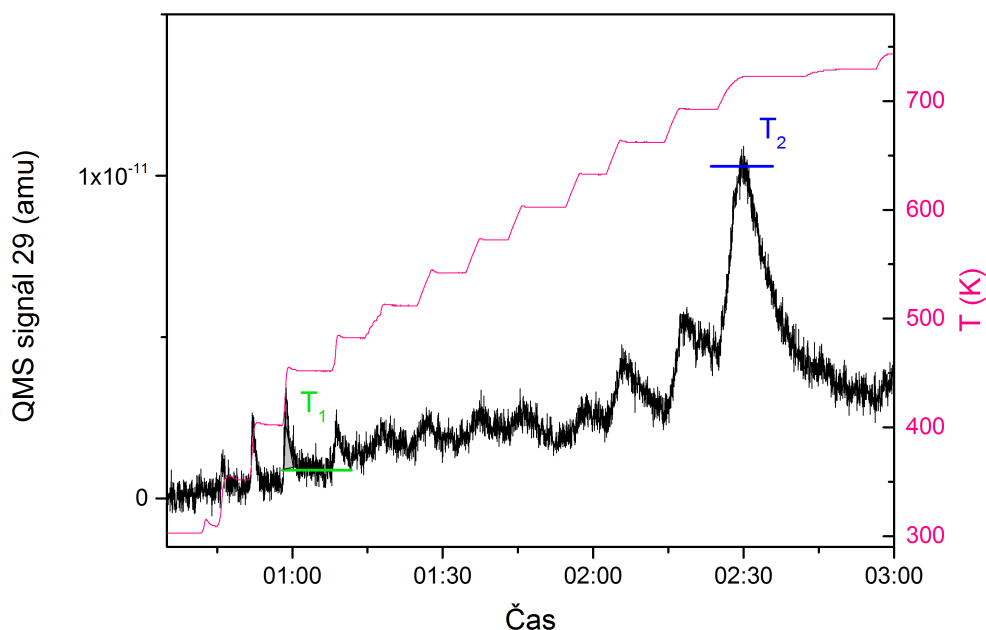
Ukazuje se tedy, že vzorek Cu/CoO je energeticky výhodnějším katalyzátorem pro produkci metanu v intervalu nízkých teplot, zatímco při vyšších teplotách vykazuje výraznou selektivitu k produkci formaldehydu.

## 4.4 Tranzientní jevy

Výsledky reakčního experimentu v některých intervalech teplot vykazují tranzientní jevy v podobě ostrých peaků v časech odpovídajících změně teploty vzorku (vizte peaky  $T_1$  a  $T_2$  na obrázku 4.2).

Pro nízké teploty je tento jev velmi pravděpodobně způsobený narušením termodynamické rovnováhy na povrchu vzorku (šedě vyšrafovaná oblast peaku  $T_1$  na obrázku 4.2). Tyto peaky jsou typicky velice úzké a mají malou plochu, jelikož opětovná rovnováha se nastolí poměrně rychle a s rostoucí teplotou se tato rychlost ještě zvyšuje, což je důsledkem vyšší rychlosti tepelného pohybu molekul. Relevantní výsledek pro experiment v tomto případě





Obrázek 4.2: Závislost QMS signálu 29 amu (černě) a teploty (červeně) na čase s vyznačenými tranzientními peaky  $T_1$  způsobený termodynamickou nerovnováhou a  $T_2$  způsobený změnou struktury povrchu vzorku a úsečkami znázorňující hodnotu reprezentující výsledek experimentu.

je hodnota, na níž se signál ustálí (vyznačeno zelenou úsečkou na obrázku 4.2).

Pro vysoké teploty lze tento jev vysvětlit spíše změnou struktury vzorku vlivem vystavení vysoké teplotě a reakčním podmínkám (např. změna morfologie povrchu, oxidace či redukce kovových kationtů v povrchové oblasti vzorku, difúze mědi do objemu, atd.). Při tomto provedení experimentu nelze říci, ke které změně struktury kdy přesně v průběhu měření došlo. Lze ovšem vyhodnotit konečný stav vzorku po ukončení reakčního experimentu, což bylo provedeno pomocí XPS metody. Relevantní výsledek z hlediska určení reaktivity je pak maximum, kterého bylo dosaženo během zahřívání a při dosažení již konstantní teplotě (vyznačeno modrou úsečkou na obrázku 4.2). Za výsledek byla vzata průměrná hodnota zdánlivého vrcholu peaku z důvodu šumu.

Bylo by možné důkladně sledovat změnu struktury vzorku vlivem různých teplot, pokud by se po každé (případně jen nějaké) změně teploty reakční experiment přerušil a vzorek byl změřen XPS, případně ještě i vhodnou mikroskopickou metodou (např. STM - řádkovací tunelovací mikroskopie, AFM - mikroskopie atomárních sil). V rámci zkoumání hloubkových vlast-

ností vzorku lze vytvořit hloubkový profil pomocí iontového děla a měřit XPS spektra vždy po odstranění části povrchové vrstvy. Jelikož se jedná o destruktivní způsob měření, je potřeba připravit pro každou (případně pouze zkoumanou) změnu teploty nový vzorek.

## 4.5 Analýza stavu vzorku Cu/CoO po reakčním experimentu

Po experimentu byl vzorek změřen XPS metodou rentgenovým zdrojem emitující na linii Mg  $K_{\alpha}$  s cílem zjistit případné změny v jeho struktuře a složení po vystavení vysokým teplotám a reaktivnímu prostředí. Byl proveden fit regionů odpovídajících elektronovým hladinám kobaltu Co 2p, mědi Cu 2p, uhlíku C 1s a kyslíku O 1s.

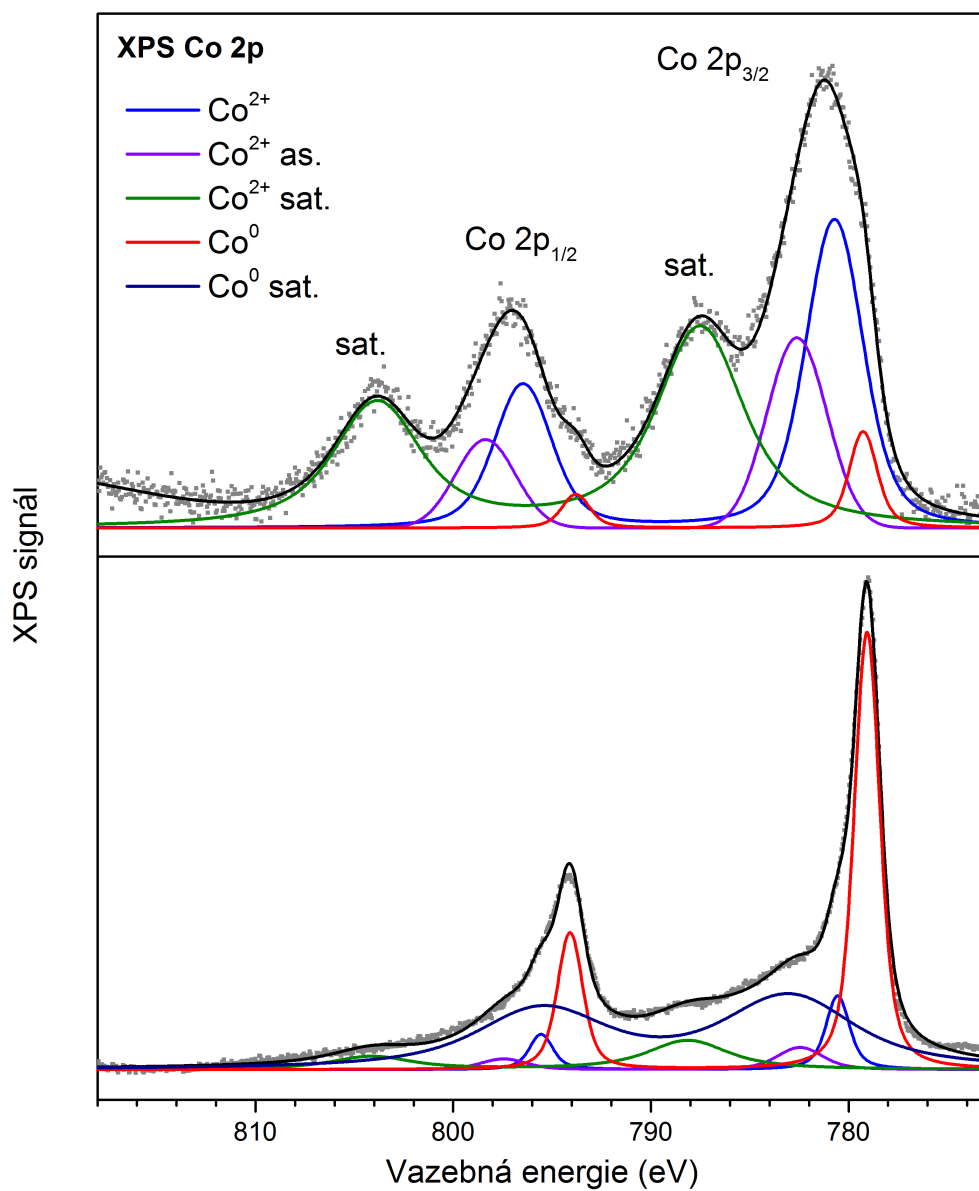
Během katalytických reakcí na povrchu vzorku došlo k jeho výrazné redukci. Podle výsledků měření XPS není peak na poloze typické pro 1s hladinu kyslíku téměř vůbec znatelný. Jelikož před reakčním experimentem byl kyslík přítomen převážně ve formě oxidu kobaltnatého CoO a oxidu mědného  $Cu_2O$ , muselo dojít k jeho účasti na katalytických reakcích, samovolnému opuštění povrchu vzorku nebo jeho difúzi do objemu vzorku.

Během reakčního experimentu došlo k redukci kobaltu na povrchu vzorku Cu/CoO. Dublet kobaltu 2p byl před experimentem rozštěpený, což je způsobené rozdílnou polohou hlavního peaku kovového kobaltu  $Co^0$  a oxidu kobaltnatého  $Co^{2+}$  (vizte obrázek 4.3 nahoře), ale po reakci rozštěpený nebyl (vizte obrázek 4.3 dole), což je způsobené poklesem signálem  $Co^{2+}$  a nárůstem signálu  $Co^0$  oproti stavu před reakčním experimentem. Tedy povrch vzorku neobsahoval oxid kobaltnatý CoO, což je konzistentní se závěrem, že povrch vzorku neobsahoval kyslík.

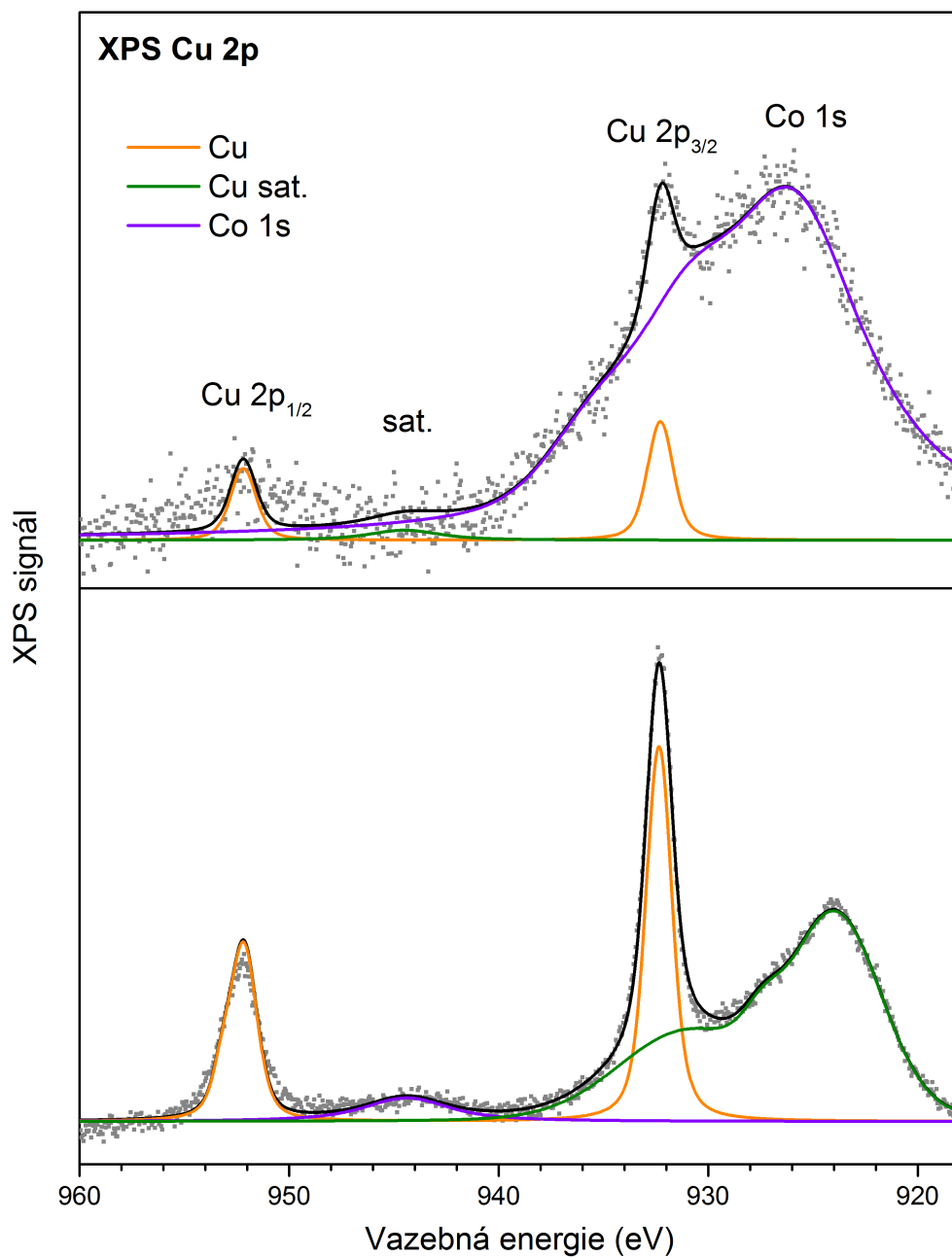
Peak mědi Cu 2p je po reakci výrazně větší než před reakcí (vizte obrázek 4.4). Nejspíše došlo ke zmenšení tloušťky a zvětšení středního poloměru nanočástic mědi na povrchu vzorku. Tímto jevem se měděné atomy více rozprostřou a méně se jich bude překrývat, čímž bude méně atomů mědi, které by tlumily signál atomů mědi pod nimi a tím celkový signál mědi 2p je větší i při zachování celkového počtu atomů mědi.

Dá se navíc předpokládat, že po zredukování vzorku se nejspíše vytvořila povrchová slitina kobaltu Co a mědi Cu.

Signál uhlíku C 1s byl po reakci nižší, což bylo způsobeno tím, že se sám účastnil reakcí.



Obrázek 4.3: XPS spektrum kobaltu Co 2p s jednotlivými složkami fitu pro stav vzorku Cu/CoO před reakcí - nahoře a po reakci - dole.



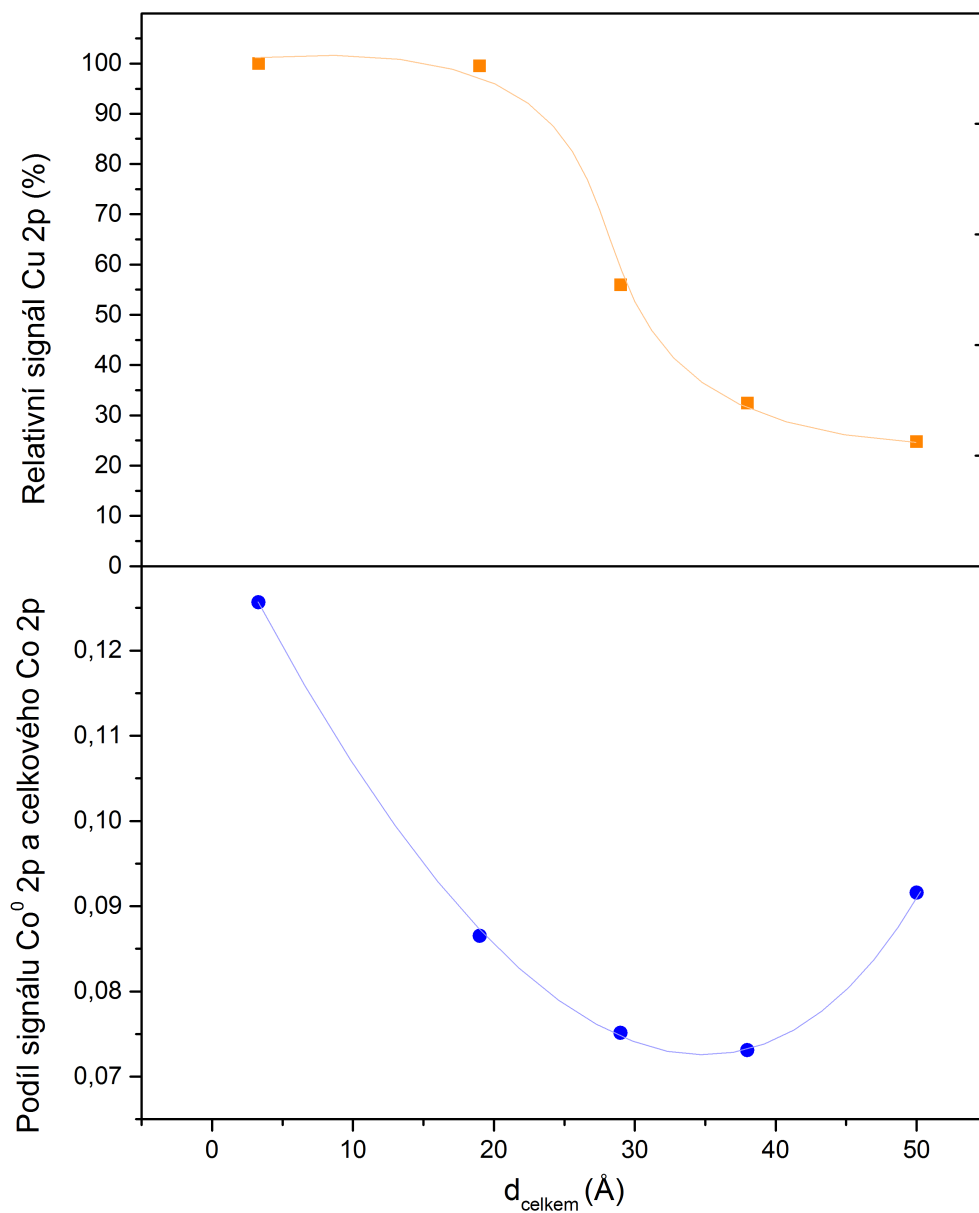
Obrázek 4.4: XPS spektrum mědi Cu 2p s jednotlivými složkami fitu pro stav vzorku Cu/CoO před reakcí - nahoře a po reakci - dole.

### 4.5.1 Hloubkový profil

Pomocí iontového děla byl postupně z povrchu odstraňován materiál (rychlostí přibližně  $1 \text{ \AA}/\text{min}$  při urychlovacím napětí  $600 \text{ V}$  a emisním proudem  $1 \mu\text{A}$ ) a bylo průběžně prováděno měření XPS metodou pro zjištění přítomnosti mědi. Tento postup byl zopakován celkem čtyřikrát a pokaždé byl proveden fit regionu 2p peaku mědi Cu a 2p peaku kobaltu Co. Po normalizaci ploch peaku 2p mědi Cu na celkový XPS signál a peaku 2p kobaltu  $\text{Co}^0$  na celkový signál 2p kobaltu Co byl získán přibližný hloubkový profil vzorku po katalytické reakci neboli závislost intenzity signálu na množství odstraněného materiálu (vizte obrázek 4.5). Signál mědi byl ještě přepočítán na její relativní podíl vůči signálu před začátkem odprašování. Z hloubkového profilu mědi lze usoudit, že nejspíše došlo k její částečné difúzi z povrchu do hlubších oblastí vzorku, což dále podporuje diskuzi z 4.3, že došlo k změně struktury vzorku během reakčního experimentu. Pokud by měď zůstala pouze na povrchu, po odstranění množství materiálu zhruba odpovídajícího množství Cu depozitu by její signál vymizel, zde ale poklesl na přibližně 20% v hloubce okolo 4 nm.

Vrchní monovrstvy vzorku obsahovaly výrazně více kovového kobaltu  $\text{Co}^0$  než vrstvy pod nimi (vizte obrázek 4.5 dole). Během reakčního experimentu pravděpodobně došlo k redukci oxidu kobaltnatého v prvních několika monovrstvách. Rovněž je patrné, že během katalytické reakce došlo k posunu vrstvy zoxidovaného kobaltu do objemu vzorku až do hloubky přibližně 40 – 50  $\text{\AA}$  v důsledku difúze kyslíku do objemu, jelikož zde podíl signálu  $\text{Co}^0$  2p a celkového Co 2p začíná narůstat. Během reakce evidentně došlo k difúzi mědi Cu až na hranici substrátu kovového kobaltu  $\text{Co}^0$ .

Celkově lze dojít k závěru, že v přechodové oblasti teplot 550–650 K došlo velmi pravděpodobně k přeměně nanočástic mědi na povrchovou slitinu nebo dvoufázovou kovovou vrstvu Cu-Co. Měď v podobě nanočástic na oxidu kobaltnatém přináší nižší aktivační energii pro produkci methanu  $\text{CH}_4$  a formaldehydu  $\text{CH}_2\text{O}$ , než pro případ povrchové slitiny mědi Cu a kobaltu Co. Nicméně přítomnost redukované bimetalické fáze Cu-Co mění reakční selektivitu výrazně ve prospěch produkce formaldehydu.



Obrázek 4.5: Závislost relativního XPS signálu mědi 2p na tloušťce odprášného povrchu - nahoře a závislost podílu XPS signálu kobaltu 2p  $\text{CO}^0$  a celkového signálu kobaltu 2p. Proložené křivky jsou pouze vodítky pro oko.

## 5. Měření s referenčním vzorkem CoO

Pro demonstraci katalytického vlivu mědi na substrátu oxidu kobaltu byl pro srovnání vytvořen referenční vzorek, na němž byl proveden totožný reakční experiment jako na vzorku Cu/CoO. Tento vzorek byl vytvořen z předchozího za pomoci odstranění prvních několika monovrstev z povrchu a oxidací v UHV za teploty 550 K a tlaku nad povrchem  $5 \times 10^{-7}$  Torr po dobu 30 min v proudu čistého kyslíku O<sub>2</sub>. Nový referenční vzorek obsahoval pouze zbytkové množství mědi, navíc zřejmě dispergované v objemu vzorku (vizte poslední bod hloubkového profilu na obrázku 4.5 v podkapitole 4.5.1) a z hlediska srovnání je podstatné, že nebyla na povrchu ve formě nanočástic.

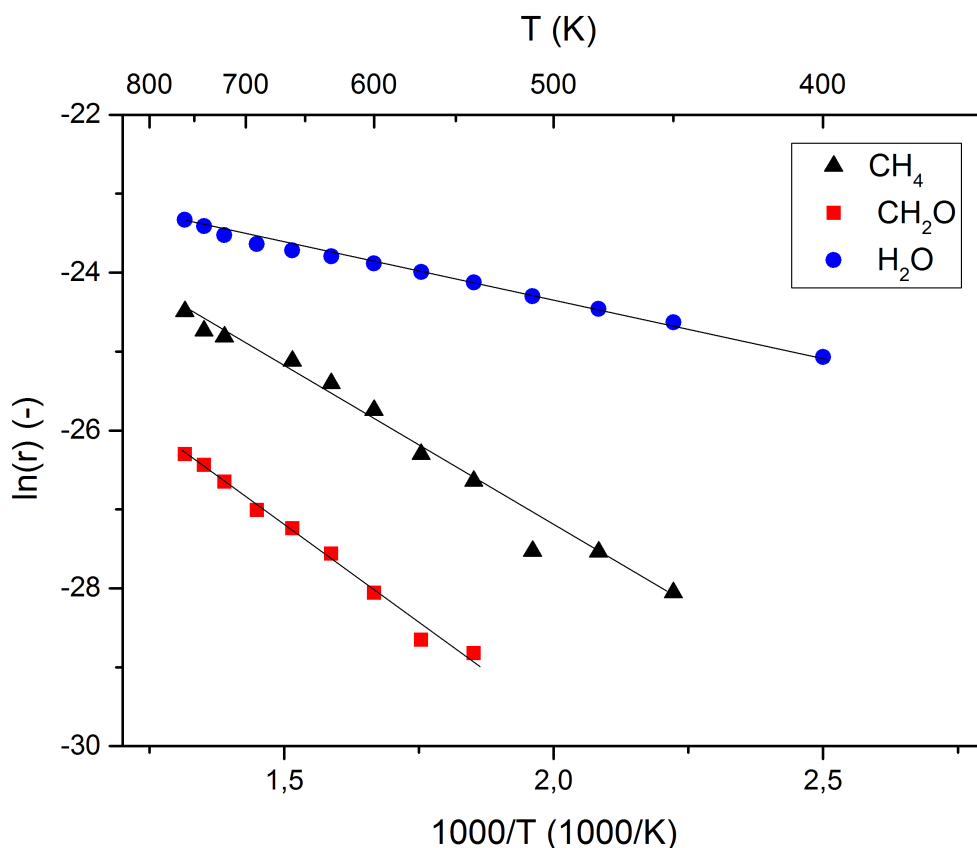
Výsledky reakčního experimentu ukázaly, že dochází opět ke katalýze methanu CH<sub>4</sub> a formaldehydu CH<sub>2</sub>O spolu s vodou H<sub>2</sub>O jako vedlejším produktem (vizte Arrheniův graf reaktivity na obrázku 5.1). Reaktivita je však v tomto případě v obou hlavních produktech nižší. Závislost má však v tomto případě tvar přímek v celém proměřeném teplotním intervalu (300–760 K) a tedy lze usoudit, že zde nedošlo ke změně reakčního mechanismu během experimentu.

Stejně jako vzorek Cu/CoO ani referenční nekatalyzoval methanol a dvouuhlíkaté sloučeniny, jelikož signál na jejich hlavních hmotách byl po celou dobu experimentu minimální.

Lineární regresí závislost produkce molekul methanu CH<sub>4</sub> a formaldehydu CH<sub>2</sub>O na reciproké teplotě pomocí vztahu 4.1 byla vypočítána aktivační energie  $E_a$ , jež je uvedena v tabulce 5.1. Jejich vyšší hodnoty oproti vzorku Cu/CoO dokládají pozitivní vliv Cu na katalytické vlastnosti ve vztahu k hydrogenaci CO<sub>2</sub>.

Molekula	Aktivační energie (eV)
CH <sub>4</sub>	0,35
CH <sub>2</sub> O	0,45

Tabulka 5.1: Aktivační energie pro katalýzu methanu CH<sub>4</sub> a formaldehydu CH<sub>2</sub>O na vzorku CoO pro interval teplot (300–740 K)

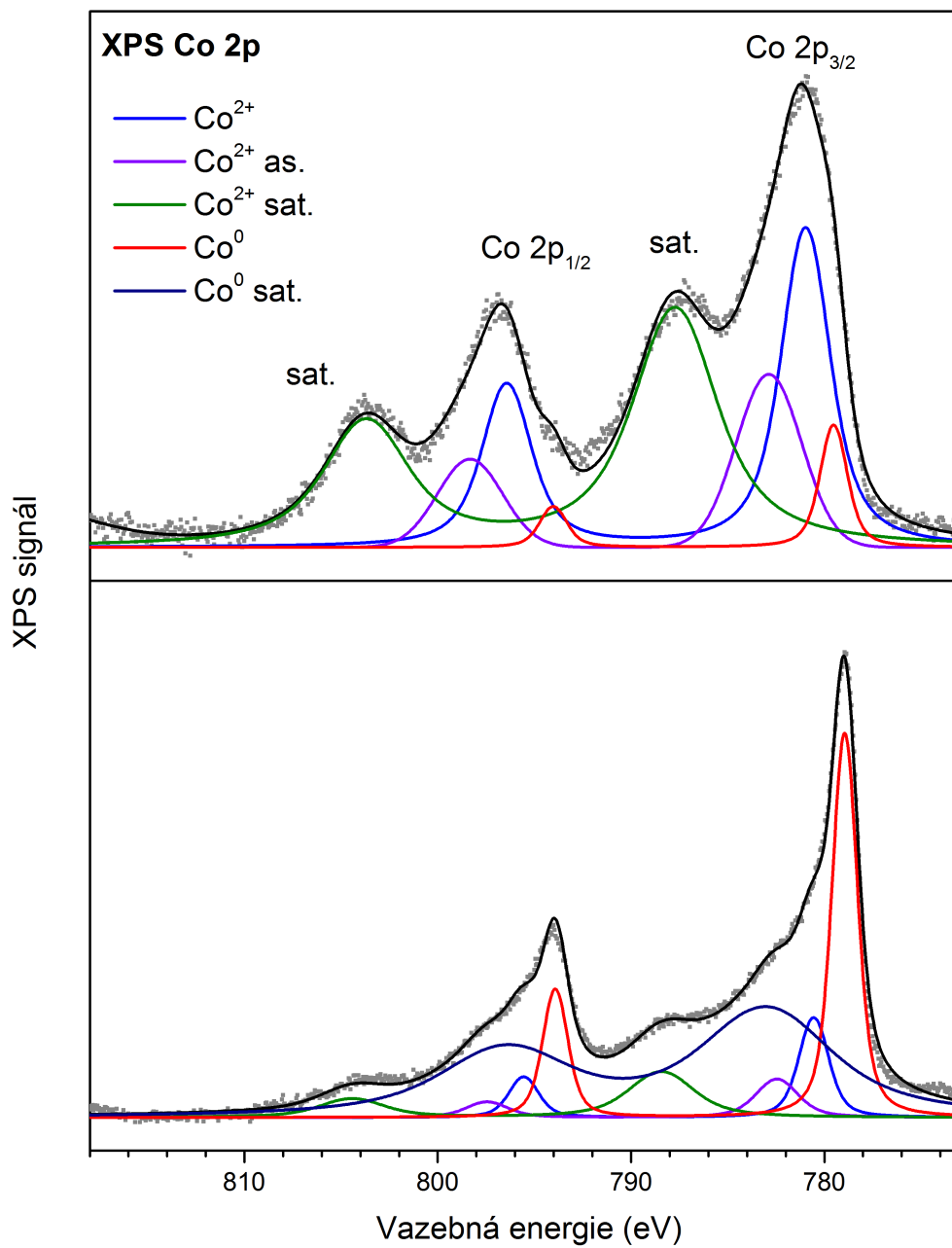


Obrázek 5.1: Závislost produkce molekul methanu CH<sub>4</sub>, formaldehydu CH<sub>2</sub>O a vody H<sub>2</sub>O na reciproké teplotě v podobě Arrheniova grafu pro referenční vzorek CoO. Osa s teplotou a vynesené úsečky jsou pouze vodítky pro oko.

## 5.1 Analýza stavu referenčního vzorku po reakčním experimentu

Bylo provedeno měření XPS referenčního vzorku před a po reakčním experimentu a to regionů odpovídajících elektronovým hladinám kobaltu Co 2p (vizte obrázek 5.2) a kyslíku O 1s. Lze usoudit, že opět během reakce došlo k redukci kobaltu v povrchové vrstvě, jelikož peak kobaltu Co<sup>2+</sup> byl po měření výrazně menší než peak Co<sup>0</sup> a počet atomů kobaltu ve vzorku se během měření nezměnil. Tomu nasvědčuje i skutečnost, že signál kyslíku 1s měl po normalizaci menší plochu. Míra této redukce byla nicméně o něco nižší než u vzorku Cu/CoO.





Obrázek 5.2: XPS spektrum kobaltu Co 2p s jednotlivými složkami fitu pro stav referenčního vzorku před reakčním experimentem - nahoře a po něm - dole

# Závěr

V této práci byly zkoumány katalytické vlastnosti tenké vrstvy 3d kovu mědi na substrátu oxidu kobaltnatého při vystavení plynnému vodíku  $H_2$  a oxidu uhličitému  $CO_2$ . Byly vytvořeny dva vzorky, jeden získaný napařením mědi (v množství odpovídajícím zhruba 1 monovrstvě) na zoxidovaný kobaltový substrát (Cu/CoO) a druhý referenční připravený odstraněním prvních několika monovrstev z prvního vzorku. Na těchto vzorcích byly demonstrovány katalytické vlastnosti.

Růst měděného depositu na vzorku Cu/CoO byl studován pomocí průběžného měření XPS mezi jednotlivými depozicemi mědi, díky čemuž bylo zjištěno, že měď na povrchu tvoří trojrozměrné nanočástice.

Hlavními produkty hydrogenace  $CO_2$  u obou vzorků byly metan  $CH_4$  a formaldehyd  $CH_2O$  s vodou jakožto vedlejším produktem. Při teplotách v intervalu 300–550 K byla u vzorku Cu/CoO aktivační energie pro oba hlavní produkty výrazně menší než při teplotách v intervalu 650–740 K. V intervalu teplot 550–650 K pravděpodobně došlo k chemické a morfologické změně struktury vzorku, která byla příčinou změny aktivační energie. Zároveň došlo ke změně reakční selektivity ve prospěch produkce formaldehydu.

Byl odstraněna povrchová vrstva materiálu z vzorku Cu/CoO iontovým dělem v čtyřech krocích, mezi nimiž bylo provedeno měření XPS. Tím bylo zjištěno, že během reakce došlo k vytvoření povrchové slitiny kobaltu a mědi nebo dvojfázové kovové vrstvy Cu-Co a difúzi mědi do objemu vzorku, pravděpodobně vlivem vysokých teplot. Rovněž měření XPS bezprostředně po reakčním experimentu bylo zjištěno, že měď změnila svou původní strukturu z trojrozměrných nanočástic do plošné.

Systém mědi a kobaltu a jejich vzájemných oxidů se zdá být opravdu slibným pro případné budoucí využití pro heterogenní katalýzu  $CO_2$  na užitečné uhlovodíky.

# Bibliografie

- [1] BURKART, Michael D.; HAZARI, Nilay; TWAY, Cathy L. a ZEITLER, Elizabeth L. Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization. Online. *ACS Catalysis*. 2019, roč. 9, č. 9, s. 7937-7956. ISSN 2155-5435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02113>. [cit. 2024-05-05].
- [2] BHANAGE, Bhalchandra M. a ARAI, Masahiko (ed.). *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*. Online. Green Chemistry and Sustainable Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 978-3-642-44987-1. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-44988-8>. [cit. 2024-05-08].
- [3] HIMEDA, Yuichiro (ed.). *CO<sub>2</sub> Hydrogenation Catalysis*. Online. Wiley, 2021. ISBN 9783527346639. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527824113>. [cit. 2024-05-08].
- [4] WANG, Wei; WANG, Shengping; MA, Xinbin a GONG, Jinlong. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. Online. *Chemical Society Reviews*. 2011, roč. 40, č. 7. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>. [cit. 2024-05-08].
- [5] SAEIDI, Samrand; NAJARI, Sara; HESSEL, Volker; WILSON, Karen; KEIL, Frerich J. et al. Recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. Online. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2021, roč. 85. ISSN 03601285. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>. [cit. 2024-05-08].
- [6] JIANG, Xiao; NIE, Xiaowa; GUO, Xinwen; SONG, Chunshan a CHEN, Jingguang G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. Online. *Chemical Reviews*. 2020, roč. 120, č. 15, s. 7984-8034. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>. [cit. 2024-05-08].
- [7] LI, Kailang; LI, Xianghong; LI, Lulu; CHANG, Xin; WU, Shican et al. Nature of Catalytic Behavior of Cobalt Oxides for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. Online. *JACS Au*. 2023, roč. 3, č. 2, s. 508-515. ISSN 2691-3704. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00632>. [cit. 2024-05-08].

- [8] AZHARI, Noerma J.; ERIKA, Denanti; MARDIANA, St; ILMI, Thalabul; GUNAWAN, Melia L. et al. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>: A mechanistic overview. Online. *Results in Engineering*. 2022, roč. 16. ISSN 25901230. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100711>. [cit. 2024-05-08].
- [9] WANG, Lingxiang; HE, Shenxian; WANG, Liang; LEI, Ye; MENG, Xiangju et al. Cobalt–Nickel Catalysts for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide into Ethanol. Online. *ACS Catalysis*. 2019, roč. 9, č. 12, s. 11335-11340. ISSN 2155-5435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04187>. [cit. 2024-05-08].
- [10] YU, Yang; KANT, Krishna; SHAPTER, Joe G.; ADDAI-MENSAH, Jonas a LOSIC, Dusan. Gold nanotube membranes have catalytic properties. Online. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, roč. 153, s. 131-136. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.011>. [cit. 2024-05-08].
- [11] CABRERA-GERMAN, Dagoberto; GOMEZ-SOSA, Gustavo a HERRERA-GOMEZ, Alberto. Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2 p obtained with Al K $\alpha$  radiation: I: cobalt spinel. Online. *Surface and Interface Analysis*. 2016, roč. 48, č. 5, s. 252-256. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sia.5933>. [cit. 2024-05-05].
- [12] BIESINGER, Mark C.; PAYNE, Brad P.; GROSVENOR, Andrew P.; LAU, Leo W.M.; GERSON, Andrea R. et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. Online. *Applied Surface Science*. 2011, roč. 257, č. 7, s. 2717-2730. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>. [cit. 2024-05-05].
- [13] LYKHACH, Yaroslava; PICCININ, Simone; SKÁLA, Tomáš; BERTRAM, Manon; TSUD, Nataliya et al. Quantitative Analysis of the Oxidation State of Cobalt Oxides by Resonant Photoemission Spectroscopy. Online. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019, roč. 10, č. 20, s. 6129-6136. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02398>. [cit. 2024-05-08].
- [14] TROTOCHAUD, Lena; HEAD, Ashley R.; PLETINCX, Sven; KARSLIOĞLU, Osman; YU, Yi et al. Water Adsorption and Dissociation on Polycrystalline Copper Oxides: Effects of Environmental Contamination

- and Experimental Protocol. Online. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2018, roč. 122, č. 2, s. 1000-1008. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10732>. [cit. 2024-05-08].
- [15] GAO, Wa; ZHAO, Yufei; CHEN, Haoran; CHEN, Hao; LI, Yinwen et al. Core-shell Cu@(CuCo-alloy)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas. Online. *Green Chemistry*. 2015, roč. 17, č. 3, s. 1525-1534. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4GC01633E>. [cit. 2024-05-07].
- [16] BIESINGER, Mark C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. Online. *Surface and Interface Analysis*. 2017, roč. 49, č. 13, s. 1325-1334. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sia.6239>. [cit. 2024-05-07].
- [17] SCHWARZ, Matthias; FAISAL, Firas; MOHR, Susanne; HOHNER, Chantal; WERNER, Kristin et al. Structure-Dependent Dissociation of Water on Cobalt Oxide. Online. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018, roč. 9, č. 11, s. 2763-2769. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01033>. [cit. 2024-05-08].
- [18] MÖLLER, C.; BARRETO, J.; STAVALE, F.; TISSOT, H.; SHAIKHUTDINOV, S. et al. Water Adsorption to Crystalline Cu<sub>2</sub>O Thin Films: Structural and Vibrational Properties. Online. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, roč. 122, č. 4, s. 2195-2199. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10835>. [cit. 2024-05-08].
- [19] BANGE, K.; GRIDER, D.E.; MADEY, T.E. a SASS, J.K. The surface chemistry of H<sub>2</sub>O on clean and oxygen-covered Cu(110). Online. *Surface Science*. 1984, roč. 137, č. 1, s. 38-64. ISSN 00396028. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90675-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90675-7). [cit. 2024-05-08].
- [20] <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

# Seznam obrázků

1.1	Široké spektrum zoxidovaného a ovzduším kontaminovaného kobaltového vzorku naměřené metodou XPS: černě jsou popsány fotoelektronové peaky a šedě Augerovy. . . . .	5
2.1	Fit XPS spekter 2p elektronové hladiny kobaltu před žiháním v proudu kyslíku - nahoře, po žihání v proudu kyslíku - uprostřed a po napaření mědi - dole. . . . .	9
2.2	Fit XPS spekter 1s elektronové hladiny kyslíku O před napařením mědi - nahoře a po jejím napaření - dole spolu s jednotlivými složkami fitu. Do tohoto regionu zasahuje Augerův peak kobaltu $\text{Co L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{45}$ . . . . .	10
2.3	Závislost XPS signálu kyslíku 1s a mědi 2p na času depozice - nahoře, závislost tloušťky mědi vypočítané z útlumu signálu kobaltu 2p na času depozice - dole, veškeré křivky jsou pouze vodítka pro oko. . . . .	13
2.4	Schéma modelu růstu kovové mědi a oxidu mědného na substrátu kobaltu, jenž má na povrchu vrstvu oxidu kobaltnatého	14
2.5	Fit XPS spektra 2p elektronové hladiny mědi Cu po jejím napaření spolu s jednotlivými složkami fitu. Do tohoto regionu zasahuje 1s peak kobaltu Co (fialová křivka) . . . . .	15
3.1	Schéma možných reakčních cest pro rozhraní mědi a kobaltu. .	16
4.1	Závislost produkce molekul methanu $\text{CH}_4$ , formaldehydu $\text{CH}_2\text{O}$ a vody $\text{H}_2\text{O}$ na reciproké teplotě pro vzorek Cu/CoO v podobě Arrheniova grafu. Osa s teplotou a vynesené úsečky jsou pouze vodítka pro oko. . . . .	19
4.2	Závislost QMS signálu 29 amu (černě) a teploty (červeně) na čase s vyznačenými tranzientními peaky $T_1$ způsobený termodynamickou nerovnováhou a $T_2$ způsobený změnou struktury povrchu vzorku a úsečkami znázorňující hodnotu reprezentující výsledek experimentu. . . . .	21
4.3	XPS spektrum kobaltu Co 2p s jednotlivými složkami fitu pro stav vzorku Cu/CoO před reakcí - nahoře a po reakci - dole. .	23
4.4	XPS spektrum mědi Cu 2p s jednotlivými složkami fitu pro stav vzorku Cu/CoO před reakcí - nahoře a po reakci - dole. .	24

4.5	Závislost relativního XPS signálu mědi 2p na tloušťce odprášeného povrchu - nahoře a závislost podílu XPS signálu kobaltu 2p $\text{CO}^0$ a celkového signálu kobaltu 2p. Proložené křivky jsou pouze vodítky pro oko. . . . .	26
5.1	Závislost produkce molekul methanu $\text{CH}_4$ , formaldehydu $\text{CH}_2\text{O}$ a vody $\text{H}_2\text{O}$ na reciproké teplotě v podobě Arrheniova grafu pro referenční vzorek $\text{CoO}$ . Osa s teplotou a vynesené úsečky jsou pouze vodítky pro oko. . . . .	28
5.2	XPS spektrum kobaltu Co 2p s jednotlivými složkami fitu pro stav referenčního vzorku před reakčním experimentem - nahoře a po něm - dole . . . . .	29

# Seznam tabulek

1.1	relativní intenzita naměřených poměrů hmotnosti a náboje částice $m/z$ pro oxid uhelnatý CO metodou QMS. [20] . . . . .	7
4.1	relativní pravděpodobnosti ionizace molekul relevantních pro měření QMS. . . . .	18
4.2	Aktivační energie pro katalýzu methanu CH <sub>4</sub> a formaldehydu CH <sub>2</sub> O na vzorku Cu/CoO pro interval nízkých teplot (300–550 K) a interval vysokých teplot (600–740 K). . . . .	20
5.1	Aktivační energie pro katalýzu methanu CH <sub>4</sub> a formaldehydu CH <sub>2</sub> O na vzorku CoO pro interval teplot (300–740 K) . . . . .	27



# Seznam použitých zkratek

**XPS** rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

**QMS** kvadrupólový hmotnostní spektrometr (quadrupole mass spectrometer)

**UHV** ultra vysoké vakuum (ultra high vacuum)

**RF** rádiová frekvence (radio frequency)

**STM** řádkovací tunelovací mikroskopie (scanning tunneling microscopy)

**AFM** mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)