

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE RNDr. Michala Škody:
„Studium modelových katalytických systémů CeO_x – Pd, Sn, Au metodou SRPES“

Předložená disertační práce se zabývá studiem modelových katalytických systémů Ce(O_x)-Pd(111), Sn-CeO₂(111) a Au-CeO₂(111). Cer a především jeho oxidy jsou spojovacím prvkem těchto systémů. Studium oxidů ceru je v současnosti velmi rozšířené díky jejich uplatnění v katalýze a dalších oborech. V katalýze se uplatňují díky jejich snadné redukovatelnosti, takže se mohou přímo účastnit katalytické reakce jako zdroje kyslíku. Rozšíření znalostí o elementárních mechanismech, které při katalytické reakci probíhají, je klíčové pro inovaci stávajících nebo konstrukci nových katalyzátorů. Z tohoto hlediska se práce zabývá zcela aktuálním tématem. Také použité metody a postupy plně odpovídají současným mezinárodním standardům v oboru studia fyziky a chemie povrchů. O tom ostatně nejlépe svědčí i pět prací, které byly publikovány na základě výsledků obsažených v disertaci v renomovaných mezinárodních časopisech.

Disertační práce má logickou strukturu postavenou na postupné a promyšlené přípravě a charakterizaci modelových katalytických systémů. Hlavním přínosem práce je použití povrchově citlivé techniky RPES pro rozlišení oxidačních stavů ceru. Chtěl bych také vyzdvihnout, že autor musel zvládnout náročné experimentální techniky a že je celá práce založena na výsledcích experimentů na synchrotronu ELLETRA. Při těchto experimentech je nejdříve nutné uspět s návrhem experimentu před schvalovací komisí synchrotronu a dále je při samotných experimentech nezbytné jejich pečlivé naplánování a dokonalé zvládnutí. Vysoký počet dalších publikací, které nejsou předmětem disertace, ale u kterých je Mgr. Škoda spoluautorem je důkazem, že toto vše dokonale zvládl.

Výsledky jsou v disertační práci přehledně a solidně prezentovány. K formálnímu zpracování mám několik nepříliš významných připomínek:

Str. 14 2. odst., 4. řádek: Semiempirický vývoj nových katalyzátorů je všeobecně znám, a proto není jej třeba dokládat citací. Pokud přesto autor citaci uvádí, je vhodnější použít zahraniční monografii, případně přehledný článek.

Str. 17 3. odst.: V poslední větě odstavce je gramatická chyba („Příprava ultratenkých vrstev na površích ... jsou popsány ...“ místo „je popsána“) a také není zmíněna nezanedbatelná skupina prací zabývajících se přípravou orientovaných CeO₂ vrstev na monokrystalech Ru(0001).

Str. 26 2. odst.: Z formulace „Vazebné energie elektronových hladin chemicky nevázaného prvku jsou pevně dány“ není jasné, zde se mluví o prvku ve formě izolovaného atomu, či prvku v pevné látce s chemicky ekvivalentním okolím, jak by logicky vyplývalo z následující věty o tzv. chemickém posuvu.

Str. 27 4. odst.: Ve větě „Rentgenové záření není ve své podstatě monochromatické“ chybí upřesnění, že se jedná o záření rentgenové lampy.

Str. 42 konec 1. odst.: Věta „Dále lze, ve shodě s [45,49], ze spekter Ce 3d a Pd 3d vyčíst značnou difúzi ceru do podložky Pd(111)“ se vztahuje ke vzorku po expozici kyslíkem nebo na zahřívání vzorku na 700 K?

Str. 42 5. odst.: Překlep v označení hladiny („Pd 4d“ místo Pd 3d).

Str. 46 3. odst.: Ve větě „Obr. 6.1.4 výsledky měření metou RPES“ je gramatická chyba. Zřejmě mělo být „Obr. 6.1.4 představuje výsledky měření metodou RPES...“.

Str. 47 Obr. 6.1.4.: Osa „x“ u CIS křivky (b) má být označena jako „Excitační energie“ (obdobná chyba je u Obr. 6.1.6)

Str. 51 Obr. 6.1.6.: Graf obsahuje 3 spektra označená (a), (b), (c), ovšem v popisu obrázku je legenda pouze k (a) a (b).

Str. 52 1.odst.: Jako Obr. 6.1.6. jsou duplicitně označeny dva obrázky.

Str. 56 1.odst.: Označení pro plně redukovaný cer přísluší spíše kovovému ceru než Ce_2O_3 .

Str. 64 1.odst.: Ve větě „... depozice cínu na vzorek SnO_2 nedocházelo ...“ má být zřejmě CeO_2 .

Str. 68 2.odst. 3.řádek: Chybné označení obrázků spekter Ce 3d linie (správně má být „...na obrázcích 6.4.4(a) (pro RT) a 6.4.4(b) (pro 250°C)“).

Str. 70 1.odst.: Ve větě „Pík na energii 529.6 eV může být tak odpovídat kyslíku ...“ je navíc sloveso „být“.

Str. 73 3.odst. 7.řádek: Chybné označení obrázku – má být Obr. 6.4.6.

Následující drobné připomínky a doplňující otázky se týkají obsahové stránky disertace:

Str. 16 1. odst.: Ve skupině lanthanoidů se kromě ceru mohou vyskytovat v čtyřmocném stavu také praseodym a terbium (PrO_2 , resp. TbO_2 lze připravit ze stabilních oxidů Pr_6O_{11} , resp. Tb_4O_7)

Str. 41 2. odst.: Autor uvádí, že jsou všechna spektra normována k intenzitě primárního záření, ovšem v předchozí části věnované experimentálnímu zařízení není zmíněno jakým způsobem je tato intenzita získána.

Str. 42 1. odst.: Pokud se tloušťka vrstvy ceru odhaduje pomocí kvantitativní analýzy XPS spekter, je vhodné uvést na základě jakého modelu se výpočet prováděl. Pro relevanci vypočtené tloušťky je zvolený model zvláště důležitý v konkrétním systému Ce-Pd, protože jak plyne z následujícího textu, část signálu ve spektru Ce 3d fotoelektronů musí pocházet také z Ce atomů přítomných ve slitině Ce-Pd.

Str. 42 4. odst.: Vzhledem k vysoké reaktivitě kovového ceru a celkové době depozice (75 minut) se nabízí otázka, zda nemůže být v široké struktuře spektra Ce 3d, kromě slitinové složky, být také přítomna složka oxidická (Ce^{3+}) vzniklá reakcí ceru se zbytkovými plyny ve vakuové komoře.

Str. 50 1. odst.: Jaká je teoretická tloušťka vrstvy CeO_2 , pokud stejné množství kovového ceru vytvoří 1.7 ML? Hodnota 1.7 ML byla získána pomocí kvantitativní analýzy XPS spekter z Obr. 6.1.5 a 6.1.6 nebo na základě kalibrace napařovačla?

Str. 50 2. odst.: Fotoelektronová spektra Ce 3d elektronů na obr. 6.1.5 představují dva oxidy ceru s různou stechiometrií nebo jde v obou případech o směs dvou oxidů Ce^{3+} a Ce^{4+} s různým poměrem složek?

Str. 52 2.odst.: Je možné vyloučit asociaci píku f_M^1 se stavem Ce^{3+} ?

Str. 60 2.odst.: Jak se liší zastoupení stavů Ce^{3+} a Ce^{4+} získané fitováním spekter Ce 3d fotoelektronů a zastoupení získané z poměru rezonančního zesílení DCe^{3+}/DCe^{4+} ?

Str. 61 konec 1.odst.: Jakým způsobem byla v tomto případě odhadnuta informační hloubka metody XPS?

Str. 71 1.odst.: Fakt, že intenzita *Au 4f* linie je větší pro depozici při pokojové teplotě ve srovnání s depozicí při 250°C a že u linie *Cu 3p* je tomu naopak, je vysvětlen klastrováním (shlukováním) zlatých ostrůvků při 250°C. Nemůže být ale příčina, také v tom, že při vyšších teplotách klesá koeficient ulpění zlata na CeO_2 a může tedy být v důsledku tohoto poklesu na povrchu deponováno menší množství zlata (podobně jak bylo například zjištěno pro Ag na Al_2O_3 v práci: D.G. Van Campen, J. Hrbek, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16389)? S tím také souvisí otázka, jakým způsobem byl kalibrován napařovací zdroj zlata.

Str. 72 1.odst.: Jak lze vysvětlit fakt, že ve spektru *Au 4f* není rozlišena komponenta příslušející povrchovým atomům? Například v práci zabývající se obdobným systémem (C.J. Weststrate, et al. *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 6900) pomocí techniky SRPES je pro obdobné pokrytí zlatem povrchová komponenta dobře rozlišená.

Str. 73 3.odst.: Pro určení míry disperze zlatých klastrů v závislosti na teplotě podložky by (pomineme-li použití některé z mikroskopických technik) mohlo přinést další informace studium menších depozic zlata (< 1 MLE), kde by se výrazněji uplatnil „size effect“ zmíněný na str. 72.

Závěr

V průběhu své práce na disertaci musel Mgr. M. Škoda zvládnout velmi náročné experimentální techniky a pro zpracování naměřených dat také osvědčit teoretické znalosti o elektronové struktuře pevných látek. Výsledky své práce autor přehledně prezentoval v disertační práci a publikoval v mezinárodních časopisech. Disertační práce tak splnila zadaný cíl a přinesla řadu nových pozorování s využitím moderních metod studia povrchů pevných látek. Mgr. M. Škoda podle mého názoru předloženou disertační prací prokázal schopnost samostatné tvořivé vědecké práce.

V Praze 4. 8. 2010

Ing. Jan Plšek, Ph.D.
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského
AVČR, v.v.i.