

## **Posudek na disertační práci Mgr. Mykhailo Vorokhta na téma „Investigation of magnetron sputtered Pt-CeO<sub>2</sub> thin film catalyst for fuel cell applications“**

### **Aktuálnost tématu**

Slibným zdrojem elektrické energie jsou palivové články. Velké úsilí je soustředěno na hledání vhodného katalyzátoru, který by umožnil zvýšit jejich účinnost. Systém Pt-CeO<sub>2</sub> připravený magnetronovým naprašováním je jedním z takových materiálů. Je tedy zřejmé, že téma studované v předložené disertační práci patří do problematiky, která je v současné době velmi rozvíjena.

### **Cíl disertační práce**

V disertační práci bylo hlavní úsilí soustředěno na studium chemické interakce, která probíhá jednak mezi atomy uvnitř tenké vrstvy katalyzátoru Pt-CeO<sub>2</sub> připravené magnetronovým naprašováním a jednak mezi atomy této vrstvy a atomy podložky, na kterou je katalyzátor nanesen. Presentované výsledky dokládají, že stanovený cíl byl splněn.

### **Výsledky disertace**

Vlastní práce je rozdělena do šesti kapitol. Po krátkém úvodu, ve kterém jsou uvedeny motivace a hlavní cíl práce, následuje stručný popis principu palivového článku s protonvodivou membránou. Tento popis je součástí druhé kapitoly, ve které jsou rovněž popsány různé typy katalyzátorů pro uvedený typ palivového článku. Třetí kapitola je věnována teoretickému popisu principu přípravy tenkých vrstev pomocí magnetronového naprašování a jejich depozice využitím pulzního laseru. Dále jsou v této kapitole uvedeny základy fotoelektronové spektroskopie a rastrovací elektronové mikroskopie. Zařízení pro naprašování tenkých vrstev, fotoelektronový spektrometr a rastrovací elektronový mikroskop jsou popsány ve čtvrté kapitole. Vlastní výsledky jsou presentovány v kapitole páté. V první podkapitole jsou ukázána fotoelektronová spektra týkající se CeO<sub>2</sub> vrstev připravených magnetronovým naprašováním, které byly dopovány různou koncentrací platiny. Následují podkapitoly, které se věnují vrstvám Pt-CeO<sub>2</sub> nanesených na uhlíkové nanotrubičky a na substráty zhotovené z různých materiálů na bázi uhlíku. Další část je zaměřena na diskuzi výsledků, které byly získány při studiu interakce naprašovaných tenkých vrstev CeO<sub>x</sub> s oxidem křemíku. Poslední část páté kapitoly je věnována výsledkům získaným na Pt-CeO<sub>2</sub> vrstvách připravených depozicí pomocí pulzního laseru. Shrnutí práce je provedeno v závěrečné šesté kapitole.

V práci byla dosažena řada zajímavých výsledků. Mezi nejvýznamnější lze zařadit následující. Experimenty ukázaly, že morfologie vrstev systému Pt-CeO<sub>2</sub> závisí na substrátu, na kterém jsou vrstvy připravovány. Zatímco vrstvy Pt-CeO<sub>2</sub> na uhlíkových nanotrubičkách měly pórovitou strukturu, povrch těchto vrstev na Si substrátu byl relativně hladký. Fotoelektronová spektroskopie ukázala, že téměř 100% atomů Pt je ve stavu Pt<sup>4+</sup> pro Si substrát. Naproti tomu v systému Pt-CeO<sub>2</sub> na uhlíkových nanotrubičkách se atomy Pt nachází v různých chemických stavech s různým kvantitativním zastoupením. Pórovitý charakter vrstev a přítomnost různých chemických stavů atomů Pt v katalyzátoru Pt-CeO<sub>2</sub> slouží k objasnění velké aktivity tohoto katalyzátoru v palivových článcích. Další významný výsledek dosažený v disertační práci se týká vlivu podložky vyrobené z různých uhlíkových materiálů na vlastnosti Pt-CeO<sub>2</sub> katalyzátoru. Na základě provedených experimentů byly učiněny závěry, které jsou shrnuty do čtyř bodů a jsou uvedeny na straně 74 disertační práce. Za pozornost rovněž stojí poznatky získané při studiu tenké vrstvy Pt-CeO<sub>2</sub> s oxidem Si. Důvodem pro tento výzkum je ten, že magnetronového naprašování je vhodná metoda pro přípravu mikro-palivových článků na substráty křemíku. Bylo zjištěno, jaký vliv má vlastní proces magnetronového naprašování na stechiometrii narostlé vrstvy oxidu ceru.

## Otázky do diskuze

Při obhajobě by se měl doktorand vyjádřit k následujícím otázkám:

- PLD (Pulsed Laser Deposition) proces byl vybrán jako referenční metoda (str. 68) pro přípravu Pt- CeO<sub>2</sub> vrstev. Proč právě tato metoda, když interakce laserového záření s terčem spolu s růstem vrstev je dosti složitý fyzikální proces?
- Složka fotoemisní linie O 1s na energii 531. 4 eV s označením O-Ce<sup>3+</sup> byla připsána hydroxylovým skupinám OH (viz. např. Obr. 5. 1. 2). Nemůže tato složka spíše odpovídat kyslíku z oxidu PtO<sub>2</sub> (vazebná energie O 1s v tomto oxidu je právě 531.4 eV)?
- Při přípravě uhlíkových nanotrubek metodou CVD (str. 38) byly použity jako katalyzátor Pd nanočástice. Byly fotoemisní linie Pd detekovány v XPS spektrech? Nemohou mít Pd nanočástice vliv na katalytickou aktivitu studovaných Pt-CeO<sub>2</sub> vrstev?
- Byla kontrolována stechiometrie systému Pt-CeO<sub>2</sub> a oxidu CeO<sub>2</sub> po jejich napaření na Si nebo CNT?
- Byly katalyzátory na bázi Pt-CeO<sub>2</sub> použity v palivových článcích a byla testována účinnost palivových článků s těmito katalyzátory?
- Při růstu vrstev pomocí metody PLD je vzorek vyhřát na určitou teplotu (str. 15). Jaká byla teplota vzorků při přípravě vrstev Pt- CeO<sub>2</sub> touto metodou?
- Fotoelektronová měření presentovaná v práci byla získána metodou HAXPES. V kapitole 4.2. je popsán laboratorní spektrometr. K jakým experimentům byl použit a proč nejsou uvedeny některé výsledky získané na tomto spektrometru?
- Vysvětlíte pojem „electronic metal-oxide interaction“ (str. 35).

## Přínos disertace

V předložené disertační práci je studován systém Pt-CeO<sub>2</sub>. Jde o velice perspektivní katalyzátor pro palivové články s proton-vodivou membránou. V současné době se jako katalyzátor u tohoto typu palivového článku používá čistá platina. Je tedy zřejmé, že výsledky této disertační práce mohou pomoci při hledání způsobů, jak nahradit drahou platinu dostupnějším materiálem.

## Celkové hodnocení disertace

Přes drobné chyby a nepřesnosti je disertační práce jak po formální tak i po obsahové stránce na dobré úrovni. Objasnění problematiky, popis metodiky měření a presentace výsledků se vyznačuje jasností a systematičností. K jejímu kladu přispívá i fakt, že je psána v anglickém jazyce a tedy přístupná široké veřejnosti. To umožňuje využít zkušenosti, experimentální postupy a fyzikální výsledky, které jsou v ní uvedeny, i v mezinárodním měřítku.

Zpracování tématu dokládá, že doktorand zvládl vědecké metody práce, má dobré teoretické znalosti a experimentální zručnost. Proto doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě.