

Posudek školitele na doktorskou disertační práci Mgr. Břetislava Šmída
„Příprava a studium katalytického systému Cu(O)-CeO₂ metodami povrchové analýzy“.

Předkládaná práce vznikla na dvou pracovištích, na KFPP MFF UK a v laboratořích Národního institutu pro materiálový výzkum (NIMS) v Tsukubě v Japonsku, kde Mgr. Šmíd byl na ročním pobytu v rámci společné školy doktorských studií NIMS - UK. Proto je práce tvořena dvěma bloky, které se navzájem doplňují.

První část práce je věnována studiu modelového katalyzátoru v podobě velmi tenkých vrstev oxidu ceru připraveného na povrchu monokrystalu Cu(111) a jeho interakce s molekulami vody a CO v podmínkách ultravysokého vakua. Systém byl zkoumán metodou fotoelektronové spektroskopie s různou energií primárního záření (XPS a SRPES), rezonanční fotoelektronovou spektroskopií (RPES) a difrakcí nízkoenergetických elektronů (LEED). Kombinace výše zmíněných metod umožňovala zkoumat adsorpci, resp. koadsorpci či reakci molekul a její vliv na stupeň redukce připravených vrstev oxidu ceru. V této části práce byla získána řada originálních výsledků. Bylo prokázáno, že voda na nestechiometrickém povrchu oxidu ceru a na nespojitých vrstvách adsorbuje částečně disociativně a vzniklé hydroxilové skupiny jsou preferenčně vázány na kyslíkových vakancích. Adsorpce vody vede k hydroxilaci povrchu, které se projevuje zdánlivou redukcí povrchu CeO₂ (nárůstem počtu center Ce³⁺). Koadsorpcí molekulární vody a skupin OH způsobuje přerozdělení náboje mezi CeO₂ a adsorbátem, které se vede k přidavnému rezonančnímu stavu ve valenčním pásu. Zjištěná disociace vody v přítomnosti aktivních center Ce³⁺ je zásadní nejen pro pochopení mechanismu řady katalytických reakcí běžících na povrchu oxidu ceru, ale do budoucna umožňuje použít molekuly vody k mapování množství specifických adsorpčních pozic na ceroxidových površích různého typu. Co se týká síly vazby, bylo ukázáno, že nejvýhodnější adsorpční pozice se nacházejí na rozhraní ostrůvků CeO₂ a Cu(111). V práci bylo dále ukázáno, že už při velmi nízkých teplotách dochází k reakci mezi molekulami vody a oxidem uhelnatým. Studium této problematiky se budeme zabývat i nadále, protože reakce OH + CO → H + CO₂ je velmi důležitá z hlediska využití oxidu ceru v palivových článcích.

Druhá část práce je věnována přípravě a studiu vlastností reálných katalyzátorů na bázi oxidu ceru dopovaného mědí. Zde Mgr. Šmíd využil vybavení zahraničního pracoviště špičkovou experimentální technikou, která není u nás dostupná. V této části je třeba vyzvednout především to, jak doktorand dokázal zvládnout metodu přípravy práškových vzorků a množství pokročilých charakterizačních technik, což svědčí o jeho schopnostech samostatně řešit problémy experimentální fyziky a chemie povrchů. Systematicky připravoval

práškové vzorky oxidu ceru s různou velikostí zrn a studoval jejich strukturu, složení a reaktivitu vzhledem k oxidaci CO. Dopování připravených práškových vzorků mědi vedlo k redukci CeO_2 , jako tomu je i v případě rozhraní u modelového systému vrstev CeO_2 deponovaných na Cu(111). Bylo ukázáno, že částice obsahující měď se preferenčně nacházejí na fazetách (111) a (200) ceroxidových zrn, což je analogické k modelovým systémům studovaným v první části předkládané práce. Autor prokázal, že nejvyšší aktivitu vykazují vzorky s co nejmenší velikostí zrn CeO_2 , které na svém povrchu obsahují velké množství specifických adsorpčních pozic (hrany, schody). Zde je možné opět nalézt analogii s modelovými systémy.

Celá práce je psána jasně a srozumitelně, je přehledná, propracovaná a poměrně rozsáhlá. Výsledky práce jsou publikovány v renomovaných časopisech. Podle mého názoru se jedná o kvalitní práci, která obsahuje řadu původních výsledků a proto doporučuji, aby práce byla uznána jako doktorská disertační práce a doporučuji ji přijmout k obhajobě.

V Praze 28. 26. 2013

Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.
školitelka
KFPP MFF UK