

**OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE Mgr. Břetislava Šmída:  
„Příprava a studium katalytického systému Cu(O)-CeO<sub>2</sub> metodami povrchové analýzy“**

Předložená disertační práce se detailně zabývá studiem modelových a práškových katalyzátorů a jejich interakce s molekulami vody, oxidu uhelnatého a kyslíku. Ke studiu bylo použito široké spektrum moderních experimentálních technik a postupů, které zcela odpovídají současným mezinárodním standardům v oboru fyziky a chemie povrchů. Studované materiály a problematika jsou perspektivní a vysoce aktuální, o čemž nejlépe svědčí množství publikací z poslední doby v renomovaných časopisech, které se podobnými systémy zabývají.

Cílem disertační práce bylo získání detailních informací o studovaných katalytických systémech a pochopení elementárních mechanismů, které na nich probíhají při adsorpci a disociaci vody a také při katalytické oxidaci CO. Pochopení a vzhled do interakce těchto plynů s povrchy obsahujícími oxidy ceru jsou klíčové pro inovaci stávajících a konstrukci nových katalyzátorů nebo také palivových článků.

Disertační práce má logickou strukturu, část obsahující výsledky se dělí na část věnovanou studiu modelových systémů s velmi dobře definovanou strukturou a část studující práškové vzorky, které jsou blízké reálným katalyzátorům nebo se přímo jednalo o vzorky komerční. Chtěl bych ocenit toto spojení obou přístupů (modelové systémy × reálné katalyzátory), které se běžně v literatuře používají, ale jejichž vzájemné skloubení je obtížné, takže se v této souvislosti užívá termínů „pressure gap“ a „material gap“. Závěr disertace ovšem pojednává o obou částech separátně a poněkud chybí pohled, který by se pokusil oba přístupy více spojit a zhodnotit.

Z hlediska zpracování jsou výsledky v disertační práci velmi dobře prezentovány a formálních chyb je velmi málo. Chtěl bych pouze upozornit na tyto nepřilíš významné nedostatky:

- nepřesné ekvivalenty některých anglických termínů, konkrétně:  
str. 2 a dále - *water gas shift reaction* - za vhodnější překlad než „reakce vodního plynu“ považuji „konverze vodního plynu“; str. 7 - zkratka MSI je anglickou zkratkou spojení *metal-support interaction*; str. 29 – FE – *field emission* se překládá jako „autoemisní“. Emise elektronů z těchto katod se získává vložím vysokého elektrického pole, které způsobí deformaci povrchové energetické bariéry a tím i zvýšení pravděpodobnosti tunelování elektronů přes tuto bariéru; podobně také na str. 44 – FEG - *field emission gun* bych doporučoval překládat jako „autoemisní elektronové dělo“.
- nevidím žádný důvod pro vytváření nových termínů „naadsorbovat“ a „oddesorbovat“. Daný jev plně vystihují běžně užívané termíny „adsorbovat“ a „desorbovat“, které jev vyjadřují předponami latinskými.
- str. 87 Langmuir (L) je jednotkou expozice povrchu, proto je vhodnější než mluvit o „adsorbovaném množství 6 L H<sub>2</sub>O (CO) na povrchu“ použít formulaci „povrch byl exponován 6 L H<sub>2</sub>O (CO)“.

Po obsahové stránce jsem nenašel v práci žádné podstatné nesrovnalosti. Následující připomínky a otázky jsou pouze doplňující a nepříliš významné:

- Str. 69: Spektra O1s redukovaného povrchu  $\text{CeO}_{2-x}(\text{111})/\text{Cu}(\text{111})$  pořízená před adsorpcí vody se příliš neliší od spekter systému  $\text{CeO}_2(\text{111})/\text{Cu}(\text{111})$  pořízených též před adsorpcí vody (Obr. 6.14 a 6.9). Jak lze tento minimální rozdíl vysvětlit, jestliže spektra příslušející Ce3d se liší již na první pohled (Obr. 6.13 a obr. 6.7)?
- Str. 75: Při analýze spekter Ce 3d na nespojitě vrstvě  $\text{CeO}_2(\text{111})/\text{Cu}(\text{111})$  autor uvádí, že kvůli vysoké intenzitě linie Cu 2p a faktu, že budící záření není monochromatické, bylo nutné při fitování spekter zahrnout dva píky Cu 2p pocházející od satelitních linií budícího záření. Ovšem stejně jako se objevily ve spektru satelitní linie Cu 2p, musí se objevit i satelitní linie Ce 3d. Byly tyto satelitní linie při analýze odečteny nebo byl jejich příspěvek zanedbán?
- Str. 94: Pokud by opravdu docházelo k reakci molekul vody a oxidu uhelnatého při teplotě 110 K, vyvstává otázka zda jsou zmíněná aktivní centra  $\text{Ce}^{3+}$ , kde má k této reakci docházet, přístupná. Předchozí adsorpcí vody je totiž povrch pravděpodobně zcela pokryt vrstvou vody, která je navíc převážně v molekulárním stavu (viz spektra O1s) a navíc nelze vyloučit, že se jedná o více než jednu fyzikálně adsorbovanou vrstvu.
- Str. 140: Práškové vzorky s podstatně menšími částicemi  $\text{CeO}_2$  vykazovaly vyšší aktivitu a nižší teplotu oxidace CO. Tato aktivita je vysvětlena vyšším počtem defektů, které jsou pro adsorpci CO žádoucí. V předchozí kapitole byl ovšem navržen mechanismus reakce, při kterém adsorpční pozice pro CO představují atomy mědi a jako reakční místo bylo označeno rozhraní mezi Cu (resp. CuO) a  $\text{CeO}_2$ . Adsorpce CO na  $\text{CeO}_2$  by při tomto reakčním mechanismu nebyla tedy pro vyšší aktivitu katalyzátoru příliš významná.

## Závěr

V průběhu experimentální práce Mgr. B. Šmíd zvládnul velmi náročné experimentální techniky a pro zpracování naměřených dat osvědčil 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 výsledků, které nepochybně přispějí k úplnému pochopení mechanismu adsorpce vody na oxidech ceru a také k odhalení příčin vysoké aktivity katalyzátorů na bázi Cu- $\text{CeO}_2$ . Mgr. B. Šmíd podle mého názoru předloženou disertační prací nepochybně prokázal schopnost samostatné tvořivé vědecké práce.

V Praze 4. 3. 2013

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