

Oponentský posudek doktorandské disertační práce Mgr. Jana Berana Studium strukturních vlastností modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru

Předložená práce se zabývá studiem struktury modelových katalyzátorů připravených na bázi oxidu ceru. Výzkum je zaměřen na charakterizaci tří typů modelových katalyzátorů, tj. tenkých vrstev CeO_2 , směsných oxidů Sn-CeO_2 , a nesených Pd nanočástic na tenkých vrstvách CeO_2 a SnO_2 .

Studované systémy jsou významné v oboru heterogenní katalýzy díky své unikátní vlastnosti dodávat a odebírat kyslík během reakci s plyny v závislosti na reakčních podmínkách. Další důležitou vlastností zkoumaných systémů je vytváření specifických adsorpčních pozic schopných stabilizovat atomárně dispergovaný kov vůči sinteringu. Tato vlastnost dovoluje dosáhnout maximální efektivity katalytických systémů s použitím vzácných kovů. Z tohoto hlediska se krystalová struktura povrchu katalyzátorů na bázi oxidu ceru jeví vhodným parametrem k ovládnutí multifunkčních vlastností katalytického systému.

Práce začíná stručným úvodem o vlastnostech katalyzátorů na bázi oxidu ceru, kde autor pojednává o nezbytnosti studia katalytických jevů na dobře definovaných modelových systémech. Takové modelové systémy byly autorem připraveny depozicí kovového ceru v atmosféře kyslíku na povrchy monokrystalů mědi. Pro výzkum modelových systémů autor využil metody elektronové difrakce (RHEED) a fotoelektronové spektroskopie (XPS). Základy obou metod jsou popsány v části 2. Příprava modelových systémů a další experimentální podmínky jsou dále popsány v části 3.

Výsledky jsou členěny do tří podkapitol podle typu zkoumaných modelových systémů.

V první části (4.1) autor popisuje růst a strukturu tenkých vrstev CeO_2 na $\text{Cu}(111)$ a $\text{Cu}(110)$. Je uvedena kompletní strukturní analýza povrchu v závislosti na teplotě růstu. V druhé části (4.2) autor popisuje vznik směsného oxidu během depozice Sn na epitaxní vrstvu $\text{CeO}_2(111)$ na $\text{Cu}(111)$. Ve třetí části (4.3) potom autor zkoumá interakci Pd s tenkými vrstvami $\text{CeO}_2(111)$ a $\text{SnO}_2(110)$.

Celkově práce obsahuje značné množství informací, přesto je dobře strukturovaná a snadno čitelná. Výsledky předkládané práce jsou zahrnuty v 6 článcích v prestižních mezinárodních časopisech: 5 článků je již publikovaných a 1 se nachází v přípravě. Mgr. Jan Beran je prvním autorem ve 3 článcích.

Kromě těchto publikací je J. Beran spoluautorem dalších 4 publikací.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

1. str. 36. Autor píše, že změna oxidačního stavu cerových kationtů a přenos náboje na rozhraní $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ má za následek kompresi mřížky v první monovrstvě CeO_2 . Dále autor uvádí, že první monovrstva je částečně redukováná, myslí tedy Ce^{3+} ionty.

Vzhledem k tomu, že Ce^{3+} ionty mají větší průměr než Ce^{4+} , dala by se očekávat spíše expanze mřížky. Je tedy možné, že komprese mřížky nastává z jiného důvodu?

2. str. 53. Autor uvádí, že po ohřevu vysoce redukováné Ce_2O_3 vrstvy na $\text{Cu}(110)$ v UHV došlo k částečné re-oxidaci oxidu ceru. Autor připouští, že kyslík použitý k re-oxidaci pochází ze zbytkové atmosféry aparatury.

Uvažovalo se o tvorbě slitiny Ce-Cu? Tak by totiž při tvorbě Ce-Cu slitiny mohlo dojít k uvolnění potřebného kyslíku díky redukci Ce^{3+} do metalického stavu.

3. str. 57. Při popisu směsného oxidu Sn-CeO₂, autor identifikoval oxidační stav Sn kationtu jako 1+, z části na základě toho, že poměr koncentrací Ce^{3+}/Sn^{+} je roven 1.08. Stejný postup byl dříve využit v Ref.67.

Zajímá mne, zda bral autor v úvahu odlišnou inelastickou střední volnou dráhu (IMFP) fotoelektronů z hladin Ce 3d (1.15 nm) a Sn 3d (1.70 nm) při určování poměru koncentrací Ce^{3+}/Sn^{+} .

4. str. 57. Při identifikaci oxidačního stavu Sn^{+} , autor uvádí Ref. 72, která obsahuje DFT výpočty oxidačního stavu atomu Sn adsorbovaného na povrchu CeO₂. Autoři Ref. 72, ukazují, že oxidační stav Sn nabývá hodnot 2+ při adsorpci jednoho atomu Sn, 1,5+ pro dva, a 1+ pro adsorpci tři a čtyř atomů Sn.

Není jasné, zda experimentálně připravená vrstva směsného oxidu Sn-CeO₂ odpovídá DFT modelu pro adsorpci 3-4 atomů Sn na povrchu CeO₂.

Autor by měl uvést koncentraci Sn^{+} v objemu CeO₂ anebo určit poměr koncentrace Sn^{+} k celkovému množství kationtů ceru ($Ce^{3+}+Ce^{4+}$) v připravených vrstvách směsného oxidu Sn-CeO₂ a porovnat je s DFT modelem.

5. str. 64. Autor vysvětluje vznik směsného oxidu Sn-CeO₂ pomocí substitučního modelu. Uvádí, že při nahrazení některých atomů ceru atomy cínu mříž Sn-CeO₂ ztratí FCC symetrii a stane se z ní mříž kubická prostá.

S ohledem na velmi odlišné oxidační stavy kationtů Sn^{+} a $Ce^{3+,4+}$, je složité si představit výslednou strukturu směsného oxidu vzniklou substitucí Sn a Ce kationtů, která by měla celkově neutrální náboj.

Na rozdíl od uvedeného substitučního modelu by obsazení intersticiálních pozic ve FCC mříži vedlo k změně symetrie na kubickou prostou. Neměl tedy autor spíše na mysli intersticiální obsazení? Substitucí by se v principu typ mříže měnit neměl.

Autor by měl navrhnout model směsného oxidu a ukázat možné rozmístění Sn^{+} iontů.

Drobné připomínky a výhrady z hlediska formálního provedení:

1. Formulace autora v úvodu práce na str. 8 ohledně uvolnění kyslíkového atomu do okolní atmosféry není formálně správná, jelikož se uvolňuje molekulární O₂.

2. Na Obr. 2.1-2, str. 15, reciproký vektor G je znázorněn se šipkami na obou koncích. Tento vektor má mít šipku na jednom konci.

3. Nejasná formulace principu zpětné fotoemise na str. 25. Jde o produkci fotonu a ne fotoelektronu.

4. str. 38. Neobvyklé použití terminu „*in-vivo*“. Předpokládám ze autor mínil „*in-situ*“.

5. str. 47. V textu autor diskutuje obrázky 5a-d. Tyto obrázky jsou ve skutečnosti číslované 4.1.2-5 a-d.

6. K obr. 4.1.1-2, str. 33. Tyče v difraktogramu b) vypadají na pohled širší než v a), ale v textu se tvrdí opak.

7. str. 63. „ohřev na 30 °C“, ve skutečnosti je „ohřev na 300 °C“.

Závěr

Autor prokázal schopnost samostatné vědecké činnosti. Své výsledky přehledně prezentoval v předložené práci, která je vypracována systematicky a obsahuje řadu nových poznatků o struktuře modelových katalyzátorů na bázi oxidu ceru. Předložená práce tak splnila stanovené cíle. Proto doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě, a aby na jejím základě byl Janu Beranovi udělen doktorský titul.

Erlangen, dne 1.6.2015

Mgr. Yaroslava Lykhach, PhD.