

Posudek na disertační práci Mgr. Miloše Cabaly na téma „Elektronické a adsorpční vlastnosti modelových katalyzátorů s obsahem ceru“

Aktuálnost tématu

V některých výrobních procesech hrají významné místo katalyzátory, které dovedou značným způsobem urychlit a usnadnit mnoho chemických reakcí, a tím přispět k jejich aplikacím v průmyslové výrobě. Reálné katalyzátory jsou komplikované systémy. Aby byly lépe pochopeny děje, ke kterým při katalytických reakcích dochází, jsou vlastnosti katalyzátorů zkoumány na modelových systémech. Takové modelové systémy s obsahem oxidu ceru jsou studovány v této disertační práci. Atomy ceru nebo molekuly oxidu ceru jsou součástí mnoha katalyticky aktivních látek. Proto je problematika studovaná v této práci pro mnoho oblastí vědy a techniky velice důležitá. O tom svědčí mnoho publikací, které se uvedené problematice věnují.

Cíl disertační práce

Výzkum v předložené disertační práci byl zaměřen na získání informací o fyzikálně-chemických vlastnostech čtyř modelových systémů, jejichž součástí je cer nebo oxid ceru. Modelové katalytické systémy byly studovány metodami elektronových spektroskopii a metodou povrchového rozptylu iontů. Výsledky, které jsou v práci předvedeny, ukazují, že stanovený cíl byl splněn.

Výsledky disertace

Vlastní práce je rozdělena do jedenácti kapitol. Na krátký úvod navazuje kapitola, ve které je shrnut současný stav problematiky katalytických systémů, jejichž součástí jsou atomy ceru nebo molekuly oxidu ceru. Ve třetí kapitole je vytyčen cíl, který by měl být dosažen. Ke studiu vlastností čtyř katalytických materiálů byly použity metody elektronových spektroskopii – XPS, UPS, SRPES, RPES, spektroskopie rozptýlených iontů (ISS) a difrakce rozptylu pomalých elektronů LEED. Principem těchto metod se zabývá kapitola č. 4. Experimentální zařízení, na kterých probíhala měření, jsou popsána v páté části. V kapitole č. 6 je uveden způsob měření a záznam experimentálních dat použitými spektroskopickými metodami. Nejdůležitější částí disertační práce je sedmá kapitola. Má celkem čtyři podkapitoly, ve kterých jsou popsány a diskutovány výsledky, které byly získány pro jednotlivé studované katalytické systémy. V kapitole č. 8 provedl doktorand zhodnocení dosažených výsledků. V následujících dvou částech je nejprve uveden seznam citované literatury a potom následuje seznam použitých zkratk. V poslední jedenácté kapitole jsme seznámili s přílohami, na které se doktorand ve své práci odvolává.

Jak již bylo řečeno, stěžejní částí práce je sedmá kapitola. Byly zkoumány čtyři modelové katalytické systémy, a to Ce-Ag, CeO₂/Cu(111), Ni-CeO₂/Cu(111) a Ni-Sn-CeO₂/Cu(111). V částech věnovaných jednotlivým katalytickým materiálům je vždy uveden způsob přípravy daného systému, získaná experimentální data a následně je provedena jejich diskuse. Byla dosažena celá řada zajímavých výsledků. Velice cenný je výsledek, ve kterém byl stupeň redukce oxidu CeO₂ popsán pomocí poměru zesílení rezonance Ce³⁺ stavu ke stavu Ce⁴⁺. Je-li tento poměr roven nule, jedná se o dokonale stechiometrický CeO₂. Jak je v práci doloženo, je tento způsob určení stechiometrie oxidu ceru extrémně citlivý i na velmi jemné změny ve složení. Na základě rezonanční spektroskopie tak mohl doktorand sledovat změny ve stechiometrii při deponování Ni na CeO₂ a oxidaci tohoto systému. Z uvedených výsledků plyne, že dochází k silné interakci mezi niklem a cerem, což vede ke tvorbě smíšeného oxidu Ni-O-Ce. Výhody rezonanční fotoelektronové spektroskopie byly využity při studiu složitějšího systému Ni-Sn-CeO₂/Cu(111). Ukázalo se, že smíšený oxid Ni-O-Ce se tvoří i na redukováném povrchu CeO₂ vzniklém po depozici cínu a že interakce Ni-Ce je intenzivnější

než Sn-Ce. Za zmínku rovněž stojí poznatky získané na systému Ce-Ag. Bylo zjištěno, že velmi tenké vrstvy ceru na stříbrné podložce jsou velmi aktivní při interakci s plyny. Při zvýšené expozici kyslíku za pokojové teploty byla pozorována postupná transformace chemického stavu ceru ve slitině Ce-Ag nejprve na oxidický stav Ce^{3+} a následně až na Ce^{4+} .

Otázky do diskuze

V práci jsem nenašel závažné nesrovnalosti. Při obhajobě by se však měl doktorand vyjádřit k následujícím otázkám:

- Co je to Tammův stav (str. 61)?
- Při určování pásové struktury byl konečný stav aproximován stavem volných elektronů (str. 45, 53). Jaká je hodnota vnitřního potenciálu V_0 a jak byla získána?
- Při aplikaci metody ISS byly jako primární ionty použity ionty Ar^+ (str. 30, 37) o energii 2 keV. Při takové energii Ar^+ iontů dochází k odprašování povrchu studovaného vzorku. Jak mohly ionty Ar^+ ovlivnit (neovlivnit) naměřená ISS spektra?
- Ve fotoemisních spektrech byl detekován uhlík (obr. 7.1, 7.7). Co je zdrojem uhlíku? Objevoval se uhlík i ve spektrech naměřených u synchrotronu?
- Ve většině modelových katalytických systémů studovaných v této práci byla připravena vrstva CeO_2 . Jak byla kontrolována stechiometrie narostlé vrstvy?
- Jak byla určována výstupní práce (str. 44, 47)?
- V práci bylo ukázáno, jak je rezonanční fotoemise citlivá na malé změny ve stechiometrii CeO_2 . Lze tuto citlivost vyjádřit (odhadnout) i číselně?

Přínos disertace

Reálné katalytické materiály jsou komplikované systémy. Aby byly pochopeny složité fyzikálně chemické procesy, které v těchto látkách probíhají, je jejich výzkum zaměřen na modelové systémy. V modelových systémech jsou lépe kontrolovány experimentální podmínky, což zaručuje spolehlivost získaných výsledků. V předložené disertační práci jsou studovány čtyři modelové systémy: Ce-Ag, $CeO_2/Cu(111)$, Ni- $CeO_2/Cu(111)$ a Ni-Sn- $CeO_2/Cu(111)$. Uvedené materiály jsou součástí mnoha katalyzátorů. Je tedy zřejmé, že výsledky této disertační práce mohou vylepšit jejich parametry při použití v praktických aplikacích.

Celkové hodnocení disertace

V práci jsem zjistil některé nepřesnosti. V textu chybí např. odkazy na obrázky (Obr. 4. 4, Obr. 4. 7), popis veličin (E_0 vztah 4.7, r vztah 4.8), atd. Přes uvedené 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.

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

V Praze dne 1. 7. 2014


Ing. Petr Jifíček, CSc.