

Posudek na dizertační práci **Mgr. Andrie Rednyka** s názvem

**„High pressure CO and methanol oxidation study over nanopowders Rare Earth Oxides  
and platinum thin film catalysts“**

**Aktuálnost řešeného tématu a cíl práce**

Předkládaná práce se zabývá studiem katalytické aktivity oxidů kovů vzácných zemin připravených chemickou metodou ve formě nanoprášek a katalyzátorů připravených metodou fyzikální – **magnetronovým naprašováním** – ve formě tenkých vrstev na bázi platiny. Pro jejich charakterizaci byly využity různé metody: rentgenová fotoelektronová spektroskopie, řádkovací elektronový mikroskop, příp. transmisní elektronový mikroskop a především mikroreaktor s vysokotlakou reakční komorou.

Mgr. Rednyk si pro studium katalytické aktivity připravených vzorků vybral dvě důležité chemické reakce: **oxidaci molekul oxidu uhelnatého (CO) a oxidaci metanolu**. Tento výběr má svůj smysl, neboť oxidace molekul CO hraje klíčovou úlohu v mnoha oblastech: v technologickém a automobilovém průmyslu, v laserech CO<sub>2</sub> a detektorech plynů nebo např. při produkci plynů bohatých na vodík pro využití v palivových článcích, ve kterých je čistota, tj. nepřítomnost molekul CO, velmi důležitá. Právě s posledně jmenovanou oblastí je úzce spojena i další podstatná část dizertační práce, zabývající se oxidací metanolu. Využití palivových článků v automobilovém průmyslu s sebou stále nese jisté riziko v podobě skladování vodíkového paliva. Tento problém by se dal vyřešit produkcí vodíku přímo ve vozidle, např. částečnou oxidací metanolu nebo jeho tzv. parní reformací. Z tohoto pohledu se tedy **práce zabývá velmi aktuálním tématem**. Platina jako aktivní kov je zřejmě zatím nejlepší katalyzátor pro výše uvedené reakce. Nicméně ekonomická stránka, tj. vysoká cena a omezené zdroje, představuje překážku, kterou je nutné překonat pro globální použití katalyzátorů na bázi platiny v palivových článcích. To by mohla vyřešit právě použitá metoda přípravy tenkých vrstev magnetronovým naprašováním, kterou je možné, jak Mgr. Rednyk ukázal ve své práci, připravit tenké vrstvy jednoduchým a rychlým způsobem, navíc s velmi malým množstvím platiny a vysokou aktivitou. Použitá kombinace Pt s CeO<sub>2</sub> dále **umožňuje snížit použité množství platiny** a s ohledem na dobré katalytické vlastnosti oxidu ceritického se ukázala být ideální.

Dizertační práce si klade za cíl pochopit reakční mechanismus oxidace CO a částečné oxidace metanolu na površích tenkých vrstev a práškových katalyzátorů tvořených oxidy vzácných zemin a najít neoptimalnější chemické složení připravených vzorků, a to včetně důrazu na ekonomické hledisko.

**Hodnocení práce**

Dizertační práce je rozdělena do 5 částí. První část stručně popisuje cíle a strukturu práce. V druhé části se autor věnuje popisu použitých experimentálních technik. Velký prostor je věnován popisu mikroreaktorového systému pro studium výše zmíněných reakcí. Stěžejní části práce jsou kapitoly 3 a 4, zabývající se studiem oxidace CO a metanolu. Poslední, pátá, část shrnuje získané výsledky.

Mgr. Rednyk během svého studia připravil velké množství vzorků různými metodami, což poukazuje na jeho experimentální zručnost. Prokázal také ovládnutí metod povrchové analýzy. Autor podrobně zkoumal různé substráty, morfologie (v závislosti na podložce), chemické složení vzorků i rozdílné složení reakčních směsí. Mimo jiné, Mgr. Rednyk např. zjistil, že malé množství oxidu ceru ve vrstvě Pt-CeO<sub>2</sub> se ukázalo být zásadním pro vytvoření zrnité struktury, která kladným způsobem ovlivnila aktivitu a stabilitu připravených katalyzátorů. Kombinace Pt a CeO<sub>2</sub> navíc vedla ke snížení produktů CO a CO<sub>2</sub> během oxidace metanolu v celém teplotním režimu.

Co jsem v práci postrádal bylo porovnání výsledků mezi jednotlivými kapitolami a hlubší diskuze. Např. grafické porovnání reakce částečné oxidace metanolu mezi PtO<sub>x</sub> připraveném na substrátu SiO<sub>2</sub> a substrátu tvořeném uhlíkovou mezivrstvou PtO<sub>x</sub>/a-C<sub>1</sub>/SiO<sub>2</sub> (obrázek č. 34 na str. 51 a obr. 44b na str. 59). Pro větší přehlednost textu bych uvítal k jednotlivým kapitolám s výsledky přehledové tabulky připravených vzorků spolu s jejich stručnou charakterizací. V práci jsem našel minimum chyb, pro velký výskyt bych však zmínil nepřesné použití anglické předložky 'on' před slovem 'Figure' namísto spojení 'in Figure'.

K práci mám následující komentáře:

- na str. 17 autor uvádí, že pro studium oxidace CO na povrchu tenkých vrstev použil stechiometrickou směs složenou z 3 sccm CO a 7 sccm O<sub>2</sub>; přiklonil bych se spíše ke spojení reakční směs bohatá na kyslík; výraz stechiometrická směs je vhodný pro situaci, kdy během reakce na jednu molekulu kyslíku připadají dvě molekuly CO, tedy CO:O<sub>2</sub> 2:1, viz. např. Goodman et al., Surf. Sci. Letters, 2007 (601), L124 - L126
- str. 21: v grafech na obrázcích 16 a 17 je zřejmě omylem špatně uvedený exponenciální faktor u y-ové osy produkce CO<sub>2</sub> (10<sup>-11</sup> oproti 10<sup>-2</sup>), případně nejsou křivky normalizovány na tlak He
- v kap. 3.4 bych očekával u vzorků připravených s využitím Sm a Tb uvedení hodnot měrných ploch
- popis píků v grafu na obr. 40b (str. 55) nekoresponduje s textem na str. 55

Na adepta mám následující otázky:

- jak byly v kap. 3.3 určeny teploty, při kterých začíná nástup produkce CO<sub>2</sub> při oxidaci CO? Jedná se např. o jistou procentuální hodnotu z celkové intenzity signálu CO<sub>2</sub>?
- byla tloušťka připravených vrstev ověřena jinými metodami, např. SEM (tzv. *cross section*) nebo XPS na základě intenzity píku Si z podložky?
- str. 26 – autor zmiňuje, že u vzorku PtO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> je aktivační energie pro TPR1 pro region 1 nižší než pro region 2, což znamená, že k produkci CO<sub>2</sub> dochází snáze vzhledem k přítomnosti kyslíku v povrchové vrstvě; u vzorku připraveného na uhlíkové mezivrstvě PtO<sub>x</sub>/C/SiO<sub>2</sub> je však poměr hodnot opačný, jak se tento jev dá vysvětlit?
- v kap. 3.5 (*CO oxidation on samaria nanoparticles*), str. 38, obr. 28a: vzorek Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je reakčně aktivnější pokud je připravený při nižších teplotách (500 či 600 °C) v porovnání se vzorkem připraveným při 1000 °C; tento poznatek však není konzistentní s předcházejícím výsledkem (str. 31, obr. 24c) na chemicky identickém systému Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; jedná se o stejné oxidy nebo byly připraveny jiným způsobem s mírně odlišnou stechiometrií a tím lze vysvětlit rozdílnost ve výsledné aktivitě oxidace CO?
- mohl by autor okomentovat grafy na obrázcích č. 34 (kap. 4.3.1, str. 51) a č. 46 (kap. 4.3.3, str. 62); v prvním případě je intenzita signálu H<sub>2</sub> větší než signál CO<sub>2</sub> pro vyšší teploty a navíc po první reakci TPR1 signály CO a CO<sub>2</sub> rapidně poklesy, což je v protikladu se situací na obrázku č. 46, jedná se přitom o stejné systémy (10 nm PtO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>) a stejnou reakci (částečná oxidace metanolu), jediným rozdílem je použití citlivějšího kvadrupólu ve druhém případě

### Přínos dizertační práce a celkové shrnutí

Práce Mgr. Rednyka přináší řadu zásadních poznatků. Jedním je např. zjištění, že oxid samaritý připravený z prekurzoru Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> má téměř čtyřnásobně větší aktivitu pro oxidaci CO oproti Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který je běžně používaný jako dopant v kompozitních katalyzátorech, a tím by ho mohl v budoucnu nahradit. Dalším důležitým výsledkem je vysoká aktivita katalyzátoru Ce/Al AG, který oproti CeO<sub>2</sub> obsahuje pouze 20 váh.% CeO<sub>2</sub> rozprostřených v matici Al, a mnohé další, částečně již zmíněné v předchozím textu.

Práce se zabývá aktuálním tématem spolu s přístupem přípravy tenkých vrstev jednoduchou, levnou a efektivní metodou, a tedy s vysokým potenciálem pro využití v technologické praxi. Z pohledu variability připravených vzorků má práce velmi široký záběr. Postrádal jsem však jistou provázanost mezi jednotlivými systémy a občas jednotnost použitých metod. Také v závěru práce by mohl autor na základě výsledků získaných v rámci svého doktorského studia navrhnout jakými systémy by mělo smysl se zabývat při dalším studiu.

Přes výše uvedené nedostatky a nesrovnalosti práce Mgr. Rednyka přináší spoustu nových poznatků o redukčním chování tenkých vrstev na bázi platiny i na oxidech kovů vzácných zemin a splňuje požadavky kladené na dizertační práci. Autor demonstroval užitečnost a efektivitu magnetronového naprašování, které nabízí možnost pokrytí tenkými katalytickými vrstvami téměř libovolný povrch, a také poukázal na ekonomické hledisko této metody. Na adepta samostatnou vědeckou činnost poukazuje výčet vědeckých prací již vyšlých nebo připravených k publikaci. Proto navrhuji, aby byl uchazeči udělen titul Ph.D.

Fukuoka, Japonsko, 17.2.2016

---

RNDr. Břetislav Šmíd, Ph.D.