

## **Posudek na disertační práci Mgr. Kláry Ševčíkové na téma „Study of dependence of the metal-oxide electron structure on the reactivity of these systems“**

### **Aktuálnost tématu**

Vrstvám stechiometrického oxidu ceru pokrytého různými kovy je věnována velká pozornost v mnoha publikacích presentovaných ve významných odborných časopisech. Nejinak je tomu i v případě systému Rh/CeO<sub>2</sub>. Je to z důvodu, že tato látka je používána v mnoha praktických aplikacích. Ukazuje se však, že znalosti o katalytických vlastnostech materiálu Rh/CeO<sub>x</sub> s různým stupněm redukce oxidu ceru jsou velmi malé, avšak pro jeho další využití velmi žádoucí. Je proto zřejmé, že zaměření tématu disertační práce pro tento konkrétní materiál je velice aktuální.

### **Cíl disertační práce**

Cíl(e) disertace nejsou v práci přímo deklarovány. V úvodu práce doktorandka stručně popisuje, jaké problematice se bude v práci věnovat, jaký materiál bude předmětem jejího zájmu a proč byl tento materiál vybrán. Dále zde zdůrazňuje, že velká pozornost byla věnována interakci mezi rhodiem a oxidem ceru a dopadu uvedené interakce na katalytickou aktivitu systému. Přijmeme-li toto zdůraznění za úkol disertační práce, pak na základě předložených výsledků lze říci, že cíl disertační práce byl jednoznačně splněn.

### **Výsledky disertace**

Předložená disertační práce je rozdělena do pěti kapitol. V první kapitole jsme uvedeni do problematiky heterogenní katalýzy systému, jehož součástí je oxid ceru. Typy vzorků, na které se doktorandka v disertaci zaměřila, jsou popsány v následující kapitole. V této kapitole jsme rovněž seznámeni s experimentálními technikami, které byly použity při charakterizaci katalytických systémů. Analýza fotoemisních spekter sub-stechiometrických oxidů ceru je dosti náročný úkol. Proto doktorandka v poslední části této kapitoly blíže vysvětluje, jakým způsobem prováděla interpretaci naměřených fotoelektronových linií. Výsledky vlastní práce jsou uvedeny a jejich rozbor je proveden ve třetí a čtvrté kapitole. Výsledky tvoří téměř dvě třetiny předložené práce. Kapitola třetí je věnována katalytickému systému Rh/CeO<sub>x</sub>. Výsledky získané na vzorcích typu Rh-CeO<sub>x</sub> jsou uvedeny ve čtvrté části. Shrnutí dosažených výsledků je provedeno v páté kapitole. Na poslední kapitolu navazuje seznam citované literatury, seznam tabulek a výčet použitých zkratk. Aby byl zachován přehled o studovaných vzorcích, byly názvy vzorků v celé práci psány ve zkrácené podobě. V příloze A je uveden přehled měřených vzorků a jejich zkrácených názvů. Za každým názvem v tomto přehledu je pak popsána podrobná charakterizace vzorku. Nejdůležitější vlastní publikace K. Ševčíkové je součástí přílohy B.

V práci jsou studovány dvě skupiny katalytických systémů připravených na různých podložkách. Do první skupiny patří vzorky označované v práci jako Rh/CeO<sub>x</sub> (napaření tenké vrstvy rhodia na CeO<sub>x</sub>). Druhou skupinu tvoří vzorky Rh-CeO<sub>x</sub> (oxid ceru dopovaný rhodiem). Pro Rh/CeO<sub>x</sub> systém byl získán velmi zajímavý experimentální poznatek. Z něho plyne, že v závislosti na stupni oxidace ceru dochází v tomto katalytickém systému k redukci nebo k částečné oxidaci ceru. Tento výsledek je rovněž podpořen teoretickými výpočty.

Pro systém Rh-CeO<sub>x</sub> lze za velmi důležité zjištění pokládat pozorovanou rozdílnou koncentraci rhodia v připravených vrstvách v závislosti na hloubce od povrchu vzorku. Pozoruhodné rovněž je, že výsledky získané v práci dokládají, že chemický stav rhodia je závislý na hloubce, ve které se atomy rhodia vyskytují.

## Otázky do diskuze

Při obhajobě by se doktorandka měla vyjádřit k následujícím otázkám:

- jak byla určena intenzita molekulárních svazků O<sub>2</sub> a CO při TPR experimentech (str.19)?
- na určení intenzit fotoemisních linií má vliv způsob odečítání pozadí. Jak bylo odečítáno pozadí u naměřených složitých Ce 3d spekter (str. 27)?
- procesy, které probíhají na studovaných systémech, jsou v práci často objasňovány prostřednictvím jevu „spillover“ (str. 43). Tento jev je v disertaci jen stručně objasněn. Bylo by potřeba, kdyby jev „spillover“ doktorandka podrobněji vysvětlila.
- reaktivita systému Rh/CeO<sub>x</sub> byla testována na oxidaci CO. Pro srovnání byly vybrány dva vzorky s hodnotou x=1.94 a 1. 85 (str. 42). Byla reaktivita tohoto systému testována i pro jiné hodnoty „x“? V případě, že ano, byla zjištěna nějaká závislost účinnosti oxidace na hodnotě „x“?
- na obr. č. 11 je zobrazena TPR reakce na površích různých vzorků v atmosféře O<sub>2</sub> a CO. Hodnoty intenzit na ose Y jsou měřeny v pA, tzn. v absolutních jednotkách. Kde má každý graf svoji „nulovou“ hodnotu intenzity? Je měřítko osy Y pro všechny grafy stejné?
- je obr. č. 24 úplný?
- vyjadřuje obr. 24 b) to, že dochází k redukcí Ce<sup>3+</sup> ve vzorcích Rh(5%)-CeO<sub>x</sub> a Rh(6%)-CeO<sub>x</sub> při jejich vyhřívání v podmínkách UHV?
- proč nedochází k redukcí rhodia a ceru ve vzorcích Rh-CeO<sub>x</sub> při jejich vyhřívání ve vzduchu za atmosférického tlaku?

## Přínos disertace

Katalytické systémy na bázi oxidu ceru dopované nebo pokryté různými kovy a tedy i rhodiem jsou předmětem rozsáhlého studia. Je to z důvodu, že tyto materiály jsou jako heterogenní katalyzátory používány v mnoha oblastech vědy a techniky. Znalosti o katalytických schopnostech sub-stechiometrických oxidů ceru dopovaných nebo pokrytých vrstvou rhodia jsou velmi omezené. Výsledky dosažené v této práci pomohou tento nedostatek odstranit. Práce ukázala, že materiály Rh/CeO<sub>x</sub> a Rh-CeO<sub>x</sub> s různým stupněm oxidace mohou být využity při návrhu katalyzátorů s požadovanými vlastnostmi.

## Celkové hodnocení disertace

Práce je napsaná jasně a přehledně. Drobné chyby a nepřesnosti, které se v disertaci vyskytují, nemají vliv na celkový dojem. K velkým kladům práce patří, že je napsána v angličtině, což umožňuje využití získaných výsledků nejširší vědeckou veřejností. Protože katalytické reakce probíhají na površích studovaných systémů, zvolila doktorandka správně fotoelektronovou spektroskopii jako nejdůležitější experimentální metodu pro studování systému rhodium/sub-stechiometrický oxid ceru. Bohatý seznam použité literatury, metodický postup a způsob práce při interpretaci výsledků svědčí o tom, že K. Ševčíková zvládla metody vědecké práce. Proto doporučuji, aby předložená disertační práce byla přijata k obhajobě.

V Praze dne 19. 8. 2015

Ing. Petr Jiříček, CSc.