

Kraków, 30.01.2024

**Opinia na temat kwestionowanej rozprawy habilitacyjnej dr. inż. Rafała Wróbla
“Aktywność katalityczna układów M-tlenek ceru ($M = Pt, Pd, Cu$) w reakcji utleniania
tlenku węgla”**

Opinia niniejsza, przygotowana została na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna na podstawie dostarczonych materiałów źródłowych: monografii autorstwa Rafała J. Wróbla “Aktywność katalityczna układów M-tlenek ceru ($M = Pt, Pd, Cu$) w reakcji utleniania tlenku węgla” oraz tłumaczenia przysięgłego rozprawy doktorskiej Stefana Beckera „Spektroskopische in situ-Untersuchungen der katalytischen CO-Oxidation an oxidmodifizierten Platinmetalloberflächen” (Spektroskopowe badania in situ katalitycznego utleniania CO na powierzchniach metali z grupy platyny modyfikowanych tlenkami).

Analiza obu dokumentów wykazuje, że zawierają wiele elementów wspólnych noszących znamiona plagiatu. W szczególności monografia dr. Wróbla zawiera:

1. 28 rysunków identycznych (poza wersją językową) z rysunkami opublikowanymi w rozprawie doktorskiej Stefana Beckera, bez podania adekwatnego źródła (doktorat lub istniejący, opublikowany artykuł w czasopiśmie naukowym);
2. co najmniej 14 fragmentów tekstu wprost przetłumaczonych z języka niemieckiego i merytorycznie tożsamy z niemieckim oryginałem.

Przeważająca większość pozostałych rysunków jest przedrukowana z publikacji, których dr. Wróbel jest współautorem, lecz bez zgody wydawnictw na przedruk.

Tabela 1 przedstawia rysunki IDENTYCZNE w obu dokumentach (z dokładnością co do wersji językowej). Stwierdzam, iż w przypadku wszystkich 28 rysunków jako ich źródło podano dwie nieistniejące publikacje, co wskazuje na działanie z premedytacją i miało na celu uwiarygodnienie ich autorstwa. Po dokładnej analizie tych rysunków oraz rozprawy doktorskiej Stefana Beckera (opublikowanej w 2010 roku jako jednoautorskiej monografii), stwierdzam, że ich autorem jest dr Stefan Becker a nie dr. Rafał Wróbel. Fakt, że obaj panowie mogli pracować razem i wykorzystywać te same dane (co już może budzić zastrzeżenia co do oryginalności i wpływu na rozwój dyscypliny naukowej pracy dr. Wróbla) nie jest wystarczającym argumentem. Większość rysunków bowiem to nie są surowe dane pomiarowe, a dane przetworzone, czasem w dość zaawansowany sposób, np. poprzez rozplot widm na krzywe składowe, czy też analizę zdjęć mikroskopowych. Prawdopodobieństwo, iż dr Wróbel wykorzystał te dane do stworzenia własnych rysunków (w których użył identycznej lub prawie identycznej palety barw, kształtu znaczników, czy też identycznych parametrów fitowania) jest bliskie zeru. Dowodzi to więc, że jeden z autorów (dr. Becker lub dr Wróbel) przypisując sobie autorstwo tych rysunków w pracach jednoautorskich, poświadczył nieprawdę. Ponieważ prace te pojawiły się w odstępie trzech lat najbardziej prawdopodobnym wnioskiem jest, iż praca dr. Wróbla nosi znamiona plagiatu. Dodatkowe informacje, w postaci wyjaśnień nadesłanych przed dr. Beckera nie stanowią usprawiedliwienia zaistniałego faktu. W tym kontekście trudno uznać pracę dr. Wróbla za istotny wkład w rozwój dyscypliny naukowej, skoro wyniki te zostały trzy lata wcześniej opublikowane w jednoautorskiej pracy dr. Beckera.

Ponadto, porównanie tekstu obu prac wskazuje istotne podobieństwa, zestawione w Tabeli 2. W obu pracach znaleziono 14 fragmentów, których sposób sformułowania myśli jest nieco inny, ale opisują identyczne pomiary lub przedstawiają identyczne wnioski. O ile można przyjąć, że opis procedur pomiarowych, istotnych z naukowego punktu widzenia w pracach różnych autorów może być zbliżony, o ile nie identyczny, to identyczne formułowanie wniosków na podstawie tych wyników jest mało prawdopodobne.

Wobec powyższego stwierdzam, iż praca dr. Wróbla nosi znamiona częściowego plagiatu, co więcej, zapożyczenia w rozprawie habilitacyjnej dr. Wróbla z doktoratu dr. Beckera dotyczą istotnych merytorycznie fragmentów, zarówno opracowanych danych pomiarowych, jak i ich interpretacji. Dr Wróbel przypisał sobie autorstwo wcześniej opublikowanych rysunków oraz fragmentów tekstu, których domniemanym autorem jest dr. Becker. Rozprawa doktorska dr. Beckera nie zawiera informacji o jakimkolwiek udziale dr. Wróbla w zbieraniu danych pomiarowych, ich analizie czy też przygotowaniu rysunków. Analogicznie, rozprawa

habilitacyjna dr. Wróbla nie zawiera jakichkolwiek informacji o udziale dr. Beckera w zbieraniu danych pomiarowych, ich analizie i przygotowaniu ilustracji. Ponieważ obie prace powstały w różnym czasie (praca dr. Beckera jest o trzy lata starsza), to jedynym logicznym wyjaśnieniem tej sytuacji jest domniemanie, że autorem wszystkich przedmiotowych rysunków oraz treści fragmentów tekstu jest dr. Becker, a praca dr. Wróbla jest częściowym plagiatem, a skopiowane fragmenty stanowią istotny element pracy.

prof. dr hab. Konrad Szaełowski



Tabela 1. Zestawienie identycznych rysunków w pracach dr. Wróbla i dr. Beckera, których pochodzenie i brak podania prawdziwego źródła ich pochodzenia wskazuje na popełnienie plagiatu przez dr. Wróbla.

Habilitacja RW	Doktorat SB
22	32
28	25
35	35
33	36
34	37
35	39
36	38
37	47a
50	50
51	51a
52	51b
53	51c
54	52
55	53

Habilitacja RW	Doktorat SB
56	54
58	58
61	67
53	56
73	74
74	75a
75	76a
76	75b
77	76b
78	77
79	78
80	79a
81	79b
82	43

Tabela 2. Zestawienie fragmentów tekstu o bardzo wysokim stopniu podobieństwa, które z bardzo dużym prawdopodobieństwem są bezpośrednimi zapożyczeniami z rozprawy doktorskiej, a znajdującymi się w pracy habilitacyjnej. W obu przypadkach teksty skopiowano bezpośrednio z plików pdf lub OCR-pdf, występujące w nich błędy literowe mogą być konsekwencją odmiennych sposobów osadzania czcionek w dokumentach. W zestawieniu pominięto równania i symbole specjalne, co jednak nie ma wpływu na wnioski wynikające z niniejszego zestawienia.

Habilitacja		Doktorat	
Strona	Tekst	Strona	Tekst
44-45	Wygrzewanie w atmosferze tlenu, stosowane do obniżenia zawartości węgla w kryształach, może prowadzić do wytworzenia fazy, w której atomy tlenu zajmują luki międzyatomowe bezpośrednio pod powierzchnią Pt(111) lub Pd(111). Faza ta będzie nazywana w pracy tlenem podpowierzchniowym (ang. subsurface oxygen). Tlen podpowierzchniowy może wpływać na właściwości fizykochemiczne powierzchni monokryształów, np. może obniżać katalityczną aktywność w reakcji utleniania tlenku węgla [93–94]. Szczególnie pallad jest podatny na tworzenie tlenu podpowierzchniowego. Nawet ekspozycja w łagodnych warunkach (40 L; O_2 p = $2 \cdot 10^{-7}$ mbar; T = 523 K) prowadzi do jego utworzenia. utworzenia. Dodatkowo w przypadku palladu detekcja tej fazy jest problematyczna ze względu na pokrywanie się silnego sygnału Pd 3p _{3/2} ze słabym O1s w widmie XPS [95].	69	Zwiększona ekspozycja powierzchni Pd(111) i Pt(111) na tlen może prowadzić do powstawania specjalnego tlenku powierzchniowego, tak zwanego subsurface oxygen, który zmienia właściwości katalityczne (głównie aktywność katalityczną) w odniesieniu do utleniania CO [BER88, ERT94]. Leisenberger i in. wykazali, że ten specjalny tlenek powierzchniowy tworzy się na Pd(111) nawet w stosunkowo łagodnych warunkach (40 L O_2 przy $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-1}$ mbar w temperaturze 523 K) [LEIOO]. Problem z systemem składającym się z subsurface oxygen i palladu polega na tym, że tlenek ten jest bardzo trudny do wykrycia za pomocą XPS lub AES [LEIOO, V0097]. Pik O1s-XP nakłada się w widmie XP z sygnałem Pd 3p _{3/2} [LEIOO], co powoduje problemy z detekcją za pomocą XPS
46	Wygrzewanie monokryształów Pt(111) oraz Pd(111) zanieczyszczonych nawet śladowymi ilościami siarki prowadzi do jej segregacji i występowania na powierzchni w znacznych ilościach. Siarka jest znaną trucizną zarówno katalizatorów palladowych, jak i platynowych	71	Zanieczyszczenia takie jak siarka blokują miejsca adsorpcji na odpowiedniej powierzchni podłoża [TH097], co oznacza, że ich ilość można określić za pomocą tzw. miareczkowania CO. Miareczkowanie CO można wykorzystać do określenia niepokrytej powierzchni podłoża (tutaj Pd(111) i Pt(111)), pod

	[104–110]. Obecność siarki na powierzchni kryształów silnie wpływa na ich właściwości fizykochemiczne (np. współczynnik przylegania tlenu) przez blokowanie miejsc adsorpcyjnych oraz zaburzając strukturę elektronową miejsc adsorpcyjnych do nich przyległych [75, 90].		warunkiem, że CO adsorbuje się na tej powierzchni.
46	Co więcej, jej obecność powoduje zmianę kształtu tarasów palladu na charakterystyczną strukturę zygzakowatą [111]. Na rysunku 22 przedstawiono wpływ segregacji siarki na topografię powierzchni monokryształu Pd(111) uzyskanej techniką STM. W wyniku segregacji siarki w temperaturze 873 K zaobserwowano drastyczną zmianę topografii tarasów palladu na charakterystyczną strukturę zygzakowatą. Widma uzyskane techniką Augera (rys. 22c, d) przedstawiają sygnał siarki. Usunięcie siarki powoduje powrót topografii do poprzedniego stanu. Najgęściej upakowaną strukturą siarki na powierzchni Pd(111) jest [wzór]. Odpowiada ona stopniowi pokrycia równemu 0,33 ML. Atomy siarki w takiej strukturze zajmują miejsca typu fcc hollow (rys. 5) [112–114]. Struktura [wzór] została również stwierdzona dla siarki obecnej na powierzchni Pt(111) [99, 102–103]. Atomy siarki, podobnie jak w przypadku Pd(111), zajmują miejsca typu fcc hollow (rys. 5) [115]. W przypadku powierzchni Pt(111) wpływ siarki objawia się zmianą topografii tarasów z monoatomowych w diatomowe [116].	70-71	Wyraźnie widać, że siarka zmienia kształt stopni Pd w formacjach zygzakowatych (Rys. 32 b). Wskazuje to na silne oddziaływanie między siarką na powierzchni, a powierzchnią Pd. Jest to zgodne z wynikami Bomermanna i innych. „Najgęstsza” struktura siarki na Pd(111) daje superstrukturę [wzór], która należy do pokrycia 0,33 ML, w którym siarka jest związana na potrójnie skoordynowanych miejscach adsorpcji fcc-hollow. Nadstruktura [wzór] siarki została również opisana dla układu S/Pt(111), w którym siarka jest również związana ze skoordynowanymi miejscami adsorpcji fcc-hollow. Siarka również stosunkowo silnie oddziałuje z powierzchnią Pt(111), co skutkuje podwojeniem stopni jednoatomowych.
48	Zanieczyszczenia takie jak siarka blokują miejsca adsorpcyjne [118], co może być	71	Zanieczyszczenia takie jak siarka blokują miejsca adsorpcji na odpowiedniej powierzchni

	wykorzystane do oznaczania wartości stopni pokrycia tymi substancjami kryształów Pt(111) oraz Pd(111) metodą miareczkowania tlenkiem węgla powierzchni dostępnej dla adsorpcji. Ideę metody przedstawiono na rys. 23.		podłoża [TH097], co oznacza, że ich ilość można określić za pomocą tzw. miareczkowania CO. Miareczkowanie CO można wykorzystać do określenia niepokrytej powierzchni podłoża (tutaj Pd(111) i Pt(111)), pod warunkiem, że CO adsorbuje się na tej powierzchni.
62-63	W celu udzielenia odpowiedzi na to pytanie przeprowadzono eksperyment, w którym próbkę wytworzoną w temperaturze 113 K i scharakteryzowaną w temperaturze 300 K poddano wygrzewaniu przez 15 minut w warunkach wysokiej próżni, w temperaturze 573 K. Wyniki porównano z układem wytworzonym od razu w temperaturze 573 K (rys. 32e). Rysunek 35 przedstawia obrazy STM tych układów. Rozmiary wysepek układu wytworzonego w niskiej temperaturze (113 K), mierzone w temperaturze pokojowej, są wyraźnie mniejsze niż te odpowiadające układowi wytworzonemu i wygrzewanemu w 573 K – wynoszą, odpowiednio, ~5 i ~10 nm. Jednakże po wygrzaniu układu z wysepkami o rozmiarach ~5 nm w temperaturze 573 K ulegają one spiekaniu do rozmiarów ~10 nm.	85-86	Obróbka termiczna w UHV powoduje jednak wzrost wysp (Rys. 39 a, b), po czym wytworzone wyspy nanometryczne nadal mają zdefiniowane granice wysp. Średnia średnica wyspy wzrasta z 5-6 nm (Rys. 39 a) do około 10-11 nm (Rys. 39 b), co odpowiada średniej średnicy wyspy układu modelowego CeO_x/Pt(111), który został wytworzony w temperaturze podłoża 573 K przez bezpośrednie osadzanie z fazy gazowej w atmosferze tlenu. Oznacza to, że zachodzi tu również stymulowany termicznie proces spiekania nanowysp CeO_x.
63	Wyniki te pozwalają stwierdzić, że maksymalna temperatura, jakiej jest poddawany monokryształ, jest czynnikiem decydującym o morfologii tlenku ceru na jego powierzchni. Natomiast temperatura monokryształu, przy jakiej jest naparowywany cer, nie wpływa w zauważalny sposób na morfologię tlenku ceru. Z rysunku 36 wynika, że stopnie pokrycia istotnie się nie zmieniają, a niższa zawartość jonów Ce⁴⁺ w przypadku próbki wygrzewanej w wysokiej próżni jest	84	Miareczkowanie CO, które również zostało przeprowadzone (Rys. 38 po prawej) wykazało, że po fazie ogrzewania w próżni, dostępna jest taka sama ilość wolnej powierzchni Pt(111) dla adsorpcji CO. Oznacza to, że pokrycie CeO_x nie uległ zmianie. Niemniej jednak zasadniczo możliwe jest, że morfologia poszczególnych wysp CeO_x zmieniła się w wyniku obróbki termicznej. Aby to zbadać, przeprowadzono pomiary STM po eksperymentach miareczkowania

	najprawdopodobniej rezultatem redukcji tej próbki gazami resztkowymi zawierającymi tlenek węgla.		CO (Rys. 39). Badania STM pokazują, że pokrycie [wzór] dla wszystkich pomiarów można uznać za stałe.
67	Na rysunku 37 przedstawiono wyniki otrzymane metodami XPS, STM oraz LEED, charakteryzujące powierzchnię monokryształu Pt(111). Dobrze rozwinięte stopnie tarasów platyny (STM) oraz ostry obraz dyfrakcyjny LEED potwierdzają czystość i wysokie uporządkowanie powierzchni monokryształu Pt(111). Brak zanieczyszczeń powierzchniowych potwierdzono także metodą miareczkowania tlenkiem węgla. Sygnały C1s oraz O1s zaadsorbowanego tlenku węgla (rys. 24_a oraz rys. 25) składają się z dwóch dobrze rozdzielonych komponentów. Stosunek intensywności komponentów wynosi 1 : 1, co jest charakterystyczne dla adsorpcji tlenku węgla na uporządkowanej powierzchni Pt(111) [121].	106	Rysunek 4 7 przedstawia dane charakteryzujące czystą powierzchnię Pt(111), które zostały zarejestrowane bezpośrednio po procedurze czyszczenia. Jedynym pierwiastkiem wykrytym za pomocą XPS jest platyna (Rys. 47a). Obraz STM przedstawiony w slajdzie na Rys. 47 a pokazuje dobrze rozwinięte stopnie monoatomowe (wysokość ~ 2,3 Å; średnia szerokość stopnia 30-100nm), a obraz LEED potwierdza jakość krystalograficzną powierzchni Pt(111) użytej w badaniach kinetycznych. Określona wysokość stopnia odpowiada wartości podanej w literaturze (np. [BEROI, BER02]). Zdekonwoluuowane widma C1s i O1s XP zarejestrowane podczas miareczkowania CO w temperaturze ~ 300 K (Rys. 47 b, c) również wskazują na brak , w oparciu o wcześniej utworzony standard (intensywność referencyjna pików C1s-XP dla atomowo czystej powierzchni).
91	Badania przeprowadzono w atmosferze bogatej oraz ubogiej w tlenek węgla (odpowiednio, O ₂ p = 2,5·10 ⁻⁸ mbar; pCO = 7,6·10 ⁻⁸ mbar oraz O ₂ p = 7,6·10 ⁻⁸ mbar; pCO = 2,5·10 ⁻⁸ mbar). Do badań wybrano dwa modelowe układy katalityczne CeOx/Pt(111) o stopniach pokrycia q(CeOx/CO) równych 0,32 oraz 0,68. Wyniki przedstawiono na rys. 58. Każdy punkt pomiarowy został zmierzony in situ metodą XPS w ciągu ~20 minut przy zachowaniu stałej temperatury. Warunki te odpowiadają ekspozycji	124-125	Po zarejestrowaniu danych kinetycznych (rozdziały 6.4.1.2 i 6.4.1.3) zredukowano całkowite ciśnienie reagentów przy zachowaniu odpowiednich warunków ciśnienia cząstkowego (nadmiar CO: p(CO):p(O ₂) ~3; p(CO) = 7,6·10 ⁻⁸ mbar , p(O ₂) = 2,5·10 ⁻⁸ mbar wzgl. nadmiar O ₂ : p(CO):p(O ₂) ~ 0,3; p(CO) = 2,5·10 ⁻⁸ mbar , p(O ₂) = 7,6·10 ⁻⁸ mbar) a odpowiadające im układy CeOx/Pt(III) zbadano za pomocą XPS in situ w różnych temperaturach reakcji w warunkach zbliżonych do reakcji.

	reagentów wynoszącej ~200 L. Badania przeprowadzono, analogicznie jak to było w przypadku badań kinetycznych (rys. 51, rys. 53), zaczynając od najwyższej temperatury i stopniowo ją obniżając. Powierzchnie CeOx/Pt(111) w atmosferze bogatej w tlen wykazują wysoką zawartość jonów Ce⁴⁺, wynoszącą ~77 oraz ~80% dla stopni pokrycia qCeOx/CO równych, odpowiednio, 0,32 oraz 0,68. Zawartość jonów Ce⁴⁺ nie zależy od temperatury w przypadku wyższego stopnia pokrycia i w niewielkim stopniu się obniża wraz z temperaturą w przypadku niższego qCeOx/CO.		Rysunek 58 przedstawia eksperymentalne wyniki badań XPS in situ dla modelowych układów katalizatorów CeOx(...)Pt(111) oraz CeOx(...)Pt(111)]. Układy o wyższym pokryciu CeOx zostały wybrane, ponieważ sygnał Ce3d-XP mierzony w CeOx w celu określenia stopnia utlenienia ceru jest bardziej wyraźny w tych układach niż w układzie modelowym o niskim pokryciu (patrz rys. 50). Wszystkie punkty danych zostały zarejestrowane podczas ~20 min pomiaru XPS przy stałej temperaturze i stałej ekspozycji reagentów (~ 200 L). Dane zostały najpierw zarejestrowane w wyższych temperaturach, a następnie temperatura katalizatora była stopniowo obniżana w celu stworzenia pełnej analogii do rejestracji danych kinetycznych (rozdział 6.4.1.2). Zielone i niebieskie wykresy liniowe, które są prawie równoległe do odciętych, pokazują, w granicach dokładności pomiaru, wysoki udział Ce⁺⁴ (odpowiednio ~76 i ~80%) w badanym zakresie temperatur w warunkach reakcji zdominowanej przez O₂.
99	Rejon I. W niskich temperaturach szybkość reakcji powierzchniowej jest poniżej poziomu detekcji. W zakresie temperaturowym do ~390 K powierzchnia jest wysycona tlenkiem węgla, co odpowiada stopniowi pokrycia 0,5. Powierzchnia Pd(111) wysycona tlenkiem węgla, ze względu na mechanizm reakcji utleniania przebiegający według modelu Langmuira–Hinshelwooda, nie jest aktywna katalitycznie. Powodem jest brak sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych niezbędnych do dysocjatywnej	147-148	Obszar I: W niskich temperaturach, analogicznie do Pt(111), nie zachodzi żadna znacząca reakcja na powierzchniach. W tym zakresie temperatur powierzchnie są nasycone CO(® ~ 0,5). Takie powierzchnie nie są aktywne katalitycznie ze względu na zahamowaną dysocjacyjną adsorpcję tlenu, która jest niezbędna do reakcji [ENG79]. Ponadto szybkość reakcji jest bardzo niska w tym zakresie temperatur ze względów kinetycznych. Wykryte ciśnienie

	adsorpcji molekuly tlenu [52]. Niezależnie od zatrucia powierzchni reakcja w tak niskich temperaturach jest bardzo wolna z powodów kinetycznych. Dytlenek węgla wykrywany przez spektrometr masowy może być przypisany procesom jego tworzenia na gorących elementach aparatury próżniowej, takich jak włókna wolframowe uchwytu próbki oraz detektora masowego.		CO₂ jest spowodowane gazem resztkowym lub reakcjami utleniania na gorących filamentach w komorze reakcyjnej.
99	Rejon II. W tym zakresie temperatur można obserwować wzrost szybkości reakcji wywołany zwiększeniem temperatury. Powodem jest znaczna desorpcja tlenu węgla z powierzchni Pd(111) [161]. Desorpcja tlenu węgla oznacza dodatkowe miejsca adsorpcyjne, wymagane do adsorpcji molekularnego tlenu, co prowadzi do wzrostu szybkości reakcji. Dodatkowo szybkość reakcji rośnie z powodów kinetycznych. Superpozycja tych dwóch efektów tłumaczy charakterystyczne wybrzuszenie krzywej w rejonie II, wymagające komentarza (rys. 65_a, b). W pracach innych badaczy [50, 155] nie znajdujemy doniesień na temat takiego przebiegu krzywej. Jednakże pomiary opisane w cytowanych pracach były przeprowadzone z dużo większą wielkością kroku temperaturowego (~50 K), który nie był wystarczający do zaobserwowania tej cechy. Dla porównania, krzywe przedstawione na rys. 65 zostały wykonane z krokiem ~4 K. Różnice w zastosowanych warunkach termodynamicznych i/lub różnice w orientacji krystalograficznej monokryształów mogą być także przyczyną obserwowanych	148	Obszar II: Wraz ze wzrostem temperatury następuje znaczny wzrost szybkości reakcji dla wszystkich analizowanych powierzchni modelowych. W tym zakresie temperatur, analogicznie do obserwacji na Pt(111), występuje wyraźna desorpcja CO z powierzchni Pd(111) (patrz np. badania TDS przeprowadzone przez Klotzer i in. [KLÓ03]). W rezultacie liczba wolnych sąsiednich miejsc adsorpcyjnych niezbędnych do dysocjacyjnej adsorpcji tlenu znacznie wzrasta. Prowadzi to do zwiększenia szybkości reakcji. Co więcej, szybkość reakcji wzrasta również wraz ze wzrostem temperatury z przyczyn kinetycznych. Wynikowa krzywa w tym obszarze jest zatem superpozycją tych dwóch efektów. W lewej graficznej reprezentacji Rys. 68 (krzywe a,b) można rozpoznać wyraźną dodatkową cechę (dodatkowy „brzuch krzywej”), która wymaga dalszego wyjaśnienia, ponieważ nie została wcześniej zaobserwowana przez inne grupy badawcze [ERT69, NAK.05a].

	rozbieżności. Wybrzuszenie krzywej nie jest obserwowane w przypadku powierzchni kryształu w pełni wysyconego podpowierzchniowym tlenem (rys. 65_c) oraz w przypadku atmosfery bogatej w tlenek węgla (rys. 66_a).		
100	Rejon III. Powyżej temperatury ~450 K jest obserwowany eksponencjalny wzrost szybkości reakcji. Jest to spowodowane tym, że większość tlenku węgla desorbuje poniżej temperatury ~450 K z powierzchni Pd(111). Nie występuje zatem efekt zatrucia powierzchni tlenkiem węgla i kinetyka reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) jest limitującym etapem całego procesu. Zależność przedstawiona na rys. 67a (krzywa dla 463 K) wskazuje, że temperatura desorpcji tlenku węgla jest funkcją ciśnienia parcjalego tlenku węgla. Dlatego przy wyższych ciśnieniach parcjalnych tlenku węgla obserwujemy przesunięcie maksimum szybkości reakcji w regionie III z temperatury ~480 K do ~500 K (rys. 65, rys. 66).	149	Obszar III: Powyżej ~450 K następuje wykładniczy wzrost szybkości reakcji. W tym zakresie temperatur większość CO jest desorbowana z powierzchni [KLÓ03] lub usunięciu w wyniku reakcji. Dlatego nie ma znaczącego hamowania odpowiedniej modelowej powierzchni przez „gęstsze” struktury CO. Szybkość reakcji jest ograniczona tylko w tym zakresie temperatur ze względu na klasyczną zależność stałej szybkości od temperatury (zależność Arrheniusa). Rysunek 69 po lewej (rozdział 6.5.1.2) pokazuje, że przy niższych temperaturach powierzchni desorpcja CO jest funkcją ciśnienia cząstkowego CO. Z tego powodu krzywa wchodzi w zakres III przy wyższych ciśnieniach cząstkowych CO i wyższych temperaturach (porównanie rys. 68 po lewej i rys. 68 po prawej).
100	Rejon IV. Maksimum krzywej określa początek rejonu IV. Zależnie od stosunku ciśnień parcjalnych substratów szybkość reakcji wzrasta eksponencjalnie do momentu, w którym szybkość procesu zaczyna być limitowana przez szybkość adsorpcji jednego z substratów [155]. Ze względu na spadek wartości współczynników przylegania z temperaturą szybkość reakcji maleje przy stałych wartościach ciśnień parcjalnych substratów. Przedstawiona interpretacja jest zgodna z wynikami innych badań. Nakao et al. [50] otrzymali krzywe	149	Obszar IV. Analogicznie do odpowiednich krzywych (Rys. 48) dla badań kinetycznych na Pt(111), dane maksimum krzywej definiuje początek obszaru IV. W tym obszarze reakcja jest ograniczona przez adsorpcję co najmniej jednego z reagentów [ERT69]. Ze względu na związany z temperaturą spadek odpowiednich współczynników adhezji (patrz także rozdział 6.5.1.2) reagentów, szybkość reakcji spada pomimo stałego stosunku ciśnień cząstkowych

	o podobnym kształcie i położeniu maksimum szybkości reakcji dla powierzchni monokryształów Pd(110) oraz Pd(111). W ich pracy pokazano, że maksimum krzywych szybkości reakcji przesuwają się w kierunku wyższych temperatur w wyniku zwiększenia strumienia substratów. Wynik ten potwierdza, że etapem limitującym proces w tym zakresie temperatur jest adsorpcja substratów. Z kolei Ertl i Rau [155] stwierdzili, że w przypadku powierzchni (110) palladu zależność szybkości reakcji od temperatury wykazuje maksimum dla temperatury 480 K. Badania LEED tlenu na powierzchni Pd(110) w zakresie temperatur odpowiadających rejonowi IV pokazują, że stopień pokrycia tlenem zmniejsza się z temperaturą, a struktura powierzchniowa tlenu jest obserwowana do 773 K.		odczynniki. Nakao i in. zaobserwowali podobne krzywe i pozycje maksimów krzywych dla porównywalnych badań kinetycznych na Pd(110) i Pd(111). Wykazali oni, że położenie maksimum krzywej zależy od prądu reagenta [NAK05a], co potwierdza założenie, że adsorpcja reagenta jest etapem ograniczającym reakcję w tym obszarze. Ertl i Rau wykazali, że w podobnych warunkach reakcji w temperaturze ~480 K, maksimum krzywej występuje podczas katalitycznego utleniania CO na Pd(110). Przeprowadzone przez nich badania LEED nad zachowaniem tlenu na Pd(110) wykazały, że pokrycie tlenem zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i powyżej 773 K nie byli już w stanie wykryć żadnej nadstruktury uwarunkowanej zaadsorbowanym tlenem [ERT69].
118	Każdy punkt pomiarowy otrzymano w czasie pomiaru XPS trwającego ~20 min, co odpowiada ekspozycji ~200 L reagentów. Otrzymane zależności są, w ramach błędu pomiarowego, liniowe. W przypadku atmosfery bogatej w tlen wysepki CeOx są prawie całkowicie utlenione (~90% Ce⁴⁺), a temperatura oraz stopień pokrycia w niewielkim stopniu wpływają na stopień utlenienia.	168	Każdy punkt danych został zarejestrowany w warunkach izotermicznych w ciągu ~20 min, co skutkowało ekspozycją na reagent wynoszącą ~200 L na każdy zarejestrowany punkt danych. W ramach dokładności pomiaru można zauważyć, że w warunkach reakcji zdominowanej przez O₂ (niebieska krzywa na R s. 79 po lewej) nanowyspy CeOx, niezależnie od temperatury powierzchni, są prawie całkowicie utlenione (~90% udziału Ce⁺⁴).