
Summary

In this thesis, the growth and decomposition of electrochemically formed Au_2O_3 has been characterised. The results obtained were related to the ones known from literature as well as to results of differently prepared gold oxide samples. The most important points can be summarised as follows:

- Electrochemically prepared gold oxide has a highly amorphous structure which shows no significant long range order. Therefore, no XRD data on this substance is available. The EXAFS is much more featureless than that of crystalline Au_2O_3 which has also been analysed in this thesis.
- During the growth process - which has been monitored over a large range of oxidation currents - no intermediate species could be detected using EXAFS and XANES spectroscopy. The growth constants found by applying pure electrochemical methods and XANES spectroscopy are well in line with each other. The value obtained *via* XANES spectroscopy is $c=1.575 \cdot 10^{-2} [\text{\AA} \cdot \text{s/cm}^2/\text{mC}]$.
- Thermal desorption spectroscopy yields one desorption state with an activation energy of 133 kJ/mol. In contrast to this, TPD spectra from oxygen sputtered samples show up to four distinguishable features, which are in line with other results from our group. In particular, the found state is related to the β_2 state found by Gottfried on Au(110)-(1x2).
- XPS analysis suggests the presence of three different oxygen 1s and two different gold 4f lines in the oxidation of polycrystalline gold. Sputtered samples show two oxygen and up to two gold 4f peaks. The spectra obtained here are similar to the ones known in the literature although the interpretation esp. in the O 1s region is different from some authors.

Furthermore, the use of theoretical fitting standards for phase composition analysis using the FEFFIT algorithm has been demonstrated. In this case,

reference compounds were available so that the theoretical results could be compared with the results from linear combination methods. The use of this method lies in the analysis of e.g. catalytic material with no known structure, where reference paths can be created with nearly any geometry using the FEFF8 algorithm. The results in this work serve as reference for catalytic measurements to clarify whether oxidic gold species play a role during CO oxidation or not.

In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Bildung sowie die thermische Zersetzung von Au_2O_3 untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse wurden in den Literaturkontext eingeordnet sowie mit Resultaten von Studien zu kommerziell erhältlichem und kristallinem Au_2O_3 verglichen. Die wichtigsten Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Elektrochemisch erzeugtes Gold(III)oxid zeigt eine stark amorphe Struktur mit keiner signifikanten Fernordnung (XRD-amorph, EXAFS zeigt im Wesentlichen eine Koordinationsschale). Damit steht dieses Material im Gegensatz zu dem kristallinen Analogon, welches in dieser Arbeit ebenfalls analysiert wurde und einen signifikant höheren Ordnungsgrad besitzt. Verglichen mit kommerziellem Au_2O_3 zeigt die EXAFS Analyse eine starke Ähnlichkeit dieser Materialien.
- Während des Wachstumsprozesses ließen sich keinerlei intermediäre Gold-Sauerstoffphasen detektieren. Der Zustand der oxidierten Oberfläche ließ sich jederzeit durch eine Mischung aus (hydratisiertem) Oxid und Gold erklären. Die Wachstumskonstanten, welche durch elektrochemische Methoden sowie XAS bestimmt wurden zeigen eine gute Übereinstimmung. Der Wert für diese Konstante liegt bei $1.575 \cdot 10^{-2} [\text{Å} \cdot \text{scm} / \text{mC}]$.
- TPD Messungen zeigen ab einem Oxidationspotential von +1.6 V gegen SCE einen Zustand, welcher 1. Ordnung ist und eine Desorptionsenergie von 133 kJ/mol besitzt. Er wird mit dem β_2 Zustand korreliert, welcher Gottfried in seinen Arbeiten durch Bestrahlung von O_2 Adsorbaten auf Au(110)-(1x2) mit Elektronen oder UV Licht erhalten konnte. Die XPS Analyse zeigt im Falle der elektrochemischen Oxidation drei verschiedene Sauerstoff und zwei Gold 4f Zustände. Die Spektren lassen sich mit denen aus der Literatur vergleichen, obwohl die Interpretation voneinander abweicht.

Desweiteren wurde der Nutzen von theoretisch berechneten Referenzpfaden für die EXAFS Analyse mittels des FEFF8 Algorithmus gezeigt. In dieser Arbeit wurde die Phasenzusammensetzung einer Oxidprobe auf zwei Arten bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die Nutzung von theoretisch berechneten Referenzkomponenten die gleichen Resultate wie andere Methoden liefert. Dieses Faktum ist besonders für industrielle Proben wie z.B. Katalysatoren interessant, da dort oftmals Stoffe auftreten können, die ausserhalb des katalytischen Mechanismus nicht existent sind.