

### 13. Summary / Zusammenfassung

**SUMMARY** – In this work, we studied the adsorption and reaction of oxygen, carbon monoxide, and carbon dioxide on a Au(110)-(1×2) surface in order to obtain information about energetics and kinetics of the CO oxidation reaction over gold. The range of methods includes (reactive) thermal desorption spectroscopy (TDS/RTDM), UV photoelectron spectroscopy (UPS), work function measurements, low energy electron diffraction (LEED), and near-edge x-ray absorption spectroscopy (NEXAFS).

The Au(110)-(1×2) surface does *not* spontaneously dissociate the O<sub>2</sub> molecule, since the activation energy for dissociative chemisorption is very high (>300 kJ/mol). Below 50 K, O<sub>2</sub> adsorbs molecularly with a binding energy of <12 kJ/mol. TDS shows three molecular first-order desorption states around 51 K and 45 K (first layer), 37 K (second layer) and a zero-order peak around 34 K (multilayer). Both UPS and NEXAFS exhibit signals typical of physisorbed O<sub>2</sub>.

Dissociative oxygen chemisorption was induced by electron bombardment (500 eV) of physisorbed O<sub>2</sub> at 28 K. Chemisorbed atomic oxygen is a thermodynamically unstable, *endergonic* compound (adsorption enthalpy +190 kJ/mol). TDS indicates the successive formation of two oxygen species desorbing around 550 K (chemisorbed O) and 490 K (gold oxide, above 1 ML). At low coverages, desorption of the 550 K state follows a second-order kinetics (activation energy 140 kJ/mol), indicating that the recombination of oxygen atoms is the rate-limiting step. At higher coverages, desorption is auto-inhibited. The TD spectra can be simulated using a kinetic model that includes formation of oxygen islands and desorption from a phase equilibrium between a two-dimensional condensed and a two-dimensional gas phase. UPS reveals that the electronic structure of chemisorbed oxygen resembles that of gold oxide, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chemisorbed oxygen increases the work function, indicating charge transfer from gold to oxygen.

Adsorbed and implanted oxygen species were produced by bombardment of the gold surface with oxygen ions. TDS exhibits four states between 350 and 950 K with desorption energies of 204 kJ/mol (bulk oxygen), 158 kJ/mol (chemisorbed oxygen), and 103 kJ/mol (gold oxide). The relative TD signal intensities depend strongly on the ion energy and, hence, on the penetration depth of the ions. Higher ion energies favour the occupation of bulk sites.

Carbon monoxide adsorbs non-dissociatively and is weakly chemisorbed. The CO-Au binding energy depends strongly on the CO coverage and reaches 59 kJ/mol for zero coverage. TD spectra exhibit five desorption states (desorption energies 9-38 kJ/mol) and indicate (i) the coexistence of chemisorbed and physisorbed species in the first layer (a result confirmed by UPS) and (ii) repulsive CO-CO interactions in the chemisorbed phase. Entropy measurements and TDS support the model of a two-dimensional gas for the adsorbate state at 160 K. The adsorbed CO molecules prefer an orientation parallel to the surface.

Chemisorbed oxygen reacts with CO even below 100 K. The rate of this Langmuir-Hinshelwood reaction reaches a maximum around 175 K and depends (among other factors) also on the *initial* oxygen coverage. The CO/CO<sub>2</sub> conversion probability at this maximum is 0.07 (O coverage 0.45 ML). The activation energy of the surface reaction between adsorbed CO and O amounts to 57 kJ/mol.

Carbon dioxide desorbs from clean gold above 90 K (desorption energies 22-26 kJ/mol). The shape of the TD spectra suggests three-dimensional growth due to attractive intermolecular interactions. Small CO<sub>2</sub> crystallites cause a reduction of the desorption energy (Kelvin effect), whereas larger crystallites inhibit the desorption. Semi-quantitative TDS simulations considering these effects can reproduce the main features of the TD spectra. Pre-adsorption of oxygen increases the CO<sub>2</sub> desorption energy and leads to repulsive lateral interactions in the first layer.

None of the investigated adsorbates forms an ordered overlayer structure. Chemisorbed oxygen even destroys the substrate long-range order.

Our investigations show that the rate-limiting step of the CO oxidation over Au(110)-(1×2) is the dissociative oxygen chemisorption.

ZUSAMMENFASSUNG – Die vorliegende Arbeit widmet sich der Adsorption und Reaktion von Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf einer Au(110)-(1×2)-Oberfläche mit dem Ziel, Erkenntnisse über Energetik und Kinetik der CO-Oxidation an Gold zu gewinnen. Die dabei verwendeten ultrahochvakuum-kompatiblen Methoden umfassen (Reaktiv-)Thermodesorptionsspektroskopie (TDS/RTDM), UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Austrittsarbeitsmessungen, Elektronenbeugung (LEED) sowie Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS).

Die Au(110)-(1×2)-Oberfläche vermag das O<sub>2</sub>-Molekül nicht spontan zu dissoziieren, da die Aktivierungsenergie für die dissoziative Chemisorption sehr hoch ist (>300 kJ/mol). Im Ultrahochvakuum adsorbiert O<sub>2</sub> daher nur unterhalb von 50 K mit einer Bindungsenergie von <12 kJ/mol, wobei die O-O-Bindung intakt bleibt. Im TD-Spektrum erscheinen drei Zustände erster Ordnung bei 51 K und 45 K (erste Lage), 37 K (zweite Lage) sowie ein Zustand nullter Ordnung bei 34 K (Multilage). Sowohl UPS als auch NEXAFS zeigen Signale, die typisch für physisorbierten molekularen Sauerstoff sind.

Die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff wurde durch Beschuß von physisorbiertem O<sub>2</sub> mit Elektronen (500 eV) bei 28 K erreicht. Atomar chemisorbierter Sauerstoff ist eine thermodynamisch instabile, endergonische Verbindung (Adsorptionenthalpie +190 kJ/mol). TDS zeigt die sukzessive Bildung von zwei Sauerstoffspezies mit Desorptionstemperaturen von 550 K (chemisorbierter Sauerstoff) und 490 K (Goldoxid, oberhalb von 1 ML). Im Einklang mit dem Vorliegen von chemisorbierten Sauerstoffatomen desorbiert der 550 K-Zustand bei niedrigen Bedeckungsgraden nach zweiter Ordnung. Bei hohen Sauerstoffbedeckungen tritt

dagegen Autoinhibition auf. Die TD-Spektren wurden numerisch simuliert mit Hilfe eines kinetischen Modells, welches Inselbildung und Desorption in Anwesenheit eines Phasengleichgewichts zwischen einer zweidimensionalen kondensierten und einer zweidimensionalen Gasphase berücksichtigt. UPS belegt die weitgehende Übereinstimmung in der elektronischen Struktur von chemisorbiertem Sauerstoff und Goldoxid. Chemisorption von Sauerstoff erhöht die Austrittsarbeit der Oberfläche und scheint daher mit einem Ladungstransfer von Gold zu Sauerstoff einher zu gehen.

Adsorbierte und implantierte Sauerstoffspezies können durch Beschuß der Goldoberfläche mit Sauerstoffionen erzeugt werden. Im TD-Spektrum erscheinen vier Zustände zwischen 350 K und 950 K mit Desorptionsenergien von 204 kJ/mol (Volumenspezies), 158 kJ/mol (chemisorbierter Sauerstoff), und 103 kJ/mol (Goldoxid). Die relativen Signalintensitäten hängen stark von der Ionenenergie und damit von der Eindringtiefe ab, wobei eine hohe Ionenenergie die Besetzung des Volumenzustands fördert.

Kohlenmonoxid adsorbiert unterhalb von 150 K nicht-dissoziativ und ist schwach chemisorbiert. Die CO-Gold-Bindungsenergie von anfangs 59 kJ/mol nimmt mit zunehmendem Bedeckungsgrad stark ab. Das TD-Spektrum enthält fünf Zustände (Desorptionsenergien 9-38 kJ/mol) und zeigt (i) die Koexistenz von chemisorbierten und physisorbierten Zuständen in der ersten Lage sowie (ii) repulsive CO-CO-Wechselwirkungen in der chemisorbierten Phase. TDS und Entropiemessungen belegen, daß das Adsorbat bei 160 K als zweidimensionales Gas beschrieben werden kann. Die chemisorbierten CO-Molekülen orientieren sich bevorzugt parallel zur Oberfläche.

Chemisorbierter Sauerstoff reagiert mit CO bereits unterhalb von 100 K. Die Reaktionsrate ist bei 175 K am höchsten und hängt u.a. auch von der Sauerstoff-Anfangsbedeckung ab. Die CO/CO<sub>2</sub>-Konversionsrate beträgt 0.07 bei 175 K und einer Sauerstoffbedeckung von 0.45 ML. Die Aktivierungsenergie der Langmuir-Hinshelwood-Reaktion zwischen adsorbiertem CO und Sauerstoff beträgt 57 kJ/mol.

Kohlendioxid desorbiert von der reinen Goldoberfläche oberhalb von 90 K (Desorptionsenergien 22-26 kJ/mol). Besonderheiten in den TD-Spektren deuten auf attraktive intermolekulare Wechselwirkungen hin, die zu dreidimensionalem Wachstum führen. Kleinere CO<sub>2</sub>-Kristallite verringern die Desorptionsenergie (Kelvineffekt), während große Kristallite die Desorption inhibieren. Diese Effekte wurden in einer semiquantitativen TDS-Simulation berücksichtigt. Präadsorption von chemisorbiertem Sauerstoff erhöht die Desorptionsenergie von CO<sub>2</sub> und führt zu repulsiven CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Wechselwirkungen.

Keines der untersuchten Adsorbate bildet wohlgeordnete Überstrukturen aus; chemisorbierter Sauerstoff hebt sogar die Fernordnung der Substratatome auf.

Unsere Untersuchungen belegen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CO-Oxidation an Au(110)-(1×2) die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff ist.

