

## Steuern Größenquantisierungseffekte die CO-Adsorption auf Au-Nanopartikeln?\*\*\*

Celine Lemire, Randall Meyer, Shamil Shaikhutdinov und Hans-Joachim Freund\*

Größeneffekte bei der Adsorption und Reaktivität trägerfixierter Metallteilchen sind seit Jahrzehnten bekannt.<sup>[1,2]</sup> In jüngster Zeit hat die außergewöhnliche Aktivität von Au-Nanoteilchen bei der Tieftemperaturoxidation von CO besonderes Interesse gefunden.<sup>[3-5]</sup> Unterschiedliche theoretische Ansätze wurden entwickelt, um diese Beobachtung mit spezifischen reaktiven Plätzen, die sich an der Metall-Träger-Grenzfläche bei der Präparation bilden, zu erklären.<sup>[3-5]</sup> Die Arbeitsgruppe um Goodman postulierte größenabhängige Quanteneffekte und schlug vor, dass die Zahl der Lagen in den Nanoteilchen, insbesondere bei zweilagigen Teilchen, ein Schlüsselparameter für die Erklärung der Aktivität ist.<sup>[6,7]</sup> Wir berichten hier über kombinierte Experimente mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS), die belegen, dass sich dünne Au-Schichten in Nanoteilchen in ihrem CO-Adsorptionsverhalten nicht von großen Goldteilchen und ausgedehnten Einkristalloberflächen unterscheiden. Wir schließen daraus, dass die beobachteten Unterschiede in der Reaktivität auf die Existenz von hochgradig unkoordinierten Au-Atomen zurückzuführen sind.

Wir hatten gezeigt,<sup>[8]</sup> dass Palladium in zweidimensionaler Schicht auf einem dünnen FeO(111)-Film aufwächst und große monolagige Inseln bildet, die in ihrem Adsorptionsverhalten deutlich von einkristallinen Pd-Oberflächen abweichen.<sup>[9]</sup> Bei Gold wird dagegen bereits bei sehr niedrigem Bedeckungsgrad ( $\approx 0.1$  Monolagen)<sup>[10]</sup> der Übergang von zweidimensionalem zu dreidimensionalem Wachstum beobachtet. Hier untersuchen wir nun, ob sich auch bei Gold zweidimensionale Strukturen hinsichtlich der CO-Adsorption von Einkristallen unterscheiden.

Abbildung 1a zeigt STM-Bilder nach Bedeckung des FeO(111)-Films mit  $0.1 \text{ \AA}$  Au (effektive Dicke). Die Inseln bestehen nur aus einer einzigen Goldlage und sind, wie die Vergrößerung in Abbildung 1a zeigt, kristallin. Mit wachsender Bedeckung bleibt die Inseldichte etwa konstant, und es bilden sich doppelte Inseln. Nach Abscheidung von etwa  $2 \text{ \AA}$  Au haben sich Inseln von bis zu  $7 \text{ nm}$  Durchmesser und vier bis fünf Lagen Dicke gebildet (Abbildung 1b). Hervorzuheben ist, dass die Au-Inseln, anders als bei Oxidoberflä-

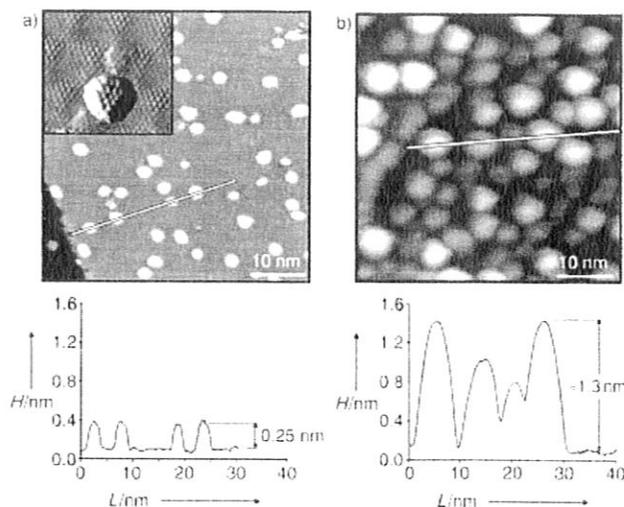


Abbildung 1. STM-Bilder (Raumtemperatur) von Au auf FeO(111) nach Tempern bei 500 K bei Au-Bedeckungen von  $0.1 \text{ \AA}$  (a) und  $2.0 \text{ \AA}$  (b). Die unteren Auftragungen belegen die Bildung von monolagigen Inseln (in a) und dreidimensionalen Partikeln mit bis zu fünf Lagen (in b). Der Einschub in (a) zeigt ein hochaufgelöstes STM-Bild (Größe  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) einer einzelnen monolagigen Insel. Tunnelparameter:  $V_{tip} = 200 \text{ mV}$ ,  $I = 0.8 \text{ nA}$ .

chen üblich,<sup>[11]</sup> nicht auf Defekten, sondern auf regulären Plätzen des FeO-Films nukleieren.<sup>[8]</sup> Das bedeutet, dass der Einfluss der Inseldicke auf das Adsorptionsverhalten unabhängig vom Einfluss von Defekten untersucht werden kann.

Bei Goldabscheidungen auf unterschiedlichen Oxiden<sup>[10,12]</sup> ist über einen Einfluss der Teilchengröße auf das Adsorptionsverhalten von CO berichtet worden. Bei den hier untersuchten Au-Inseln auf FeO(111)-Filmen zeigen dagegen die TPD-Spektren (TPD = Temperatur-programmierte Desorption) keine Abhängigkeit von der Teilchendicke (Abbildung 2a). Bei allen Bedeckungen beobachtet man einen Desorptionszustand bei 130 K und einen zweiten bei 200 K, deren relative Intensitäten sich mit steigender Au-Bedeckung erhöhen.

Ähnliche Desorptionszustände (bei 140 K und 185 K) sind bei gestuften Au(332)-Einkristalloberflächen charakterisiert worden.<sup>[13]</sup> Bei einer glatten Au(110)-Oberfläche wurde zunächst nur ein einziger Desorptionszustand bei 140 K beobachtet, ein zweiter kam nach Aufrauen der Oberfläche durch Ionenbeschuss hinzu.<sup>[14]</sup> Dies deutet darauf hin, dass die Desorption bei tiefer Temperatur mit Terrassenplätzen, die Desorption bei höherer Temperatur dagegen mit niederkordinierten Au-Adsorptionsplätzen, wie sie an Teilchenkanten vorliegen, zusammenhängt. Nach einer theoretischen Studie ist bei freien Gold-Monolagen kein bindender CO-Adsorptionszustand zu erwarten,<sup>[15]</sup> wohingegen Verzerrungseffekte einer Trägerunterlage zu einem bindenden CO-Adsorptionszustand führen könnten.<sup>[16,17]</sup> In anderen Arbeiten wurden in epitaktischen Goldschichten auf einer Reihe von Substraten sowohl die unverzerrte Au(111)-Struktur<sup>[18,19]</sup> als auch Gitterdeformationen<sup>[20,21]</sup> beobachtet. Die Vermutung läge daher nahe, dass auch im vorliegenden System Gitterverzerrungseffekte dominierten. Dies scheint aber eher

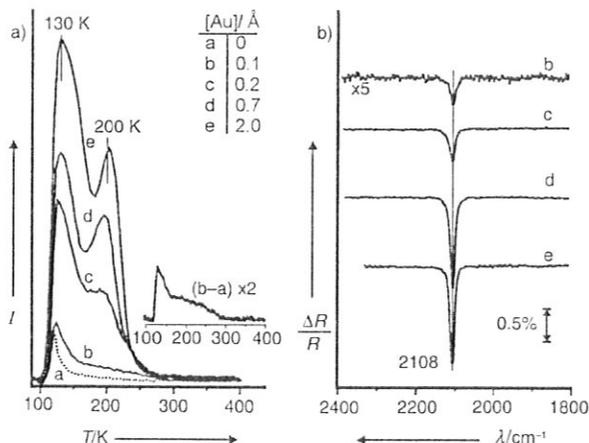
[\*] Dr. C. Lemire, Dr. R. Meyer, Dr. Sh. Shaikhutdinov, Prof. H.-J. Freund  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6, Berlin 14195 (Deutschland)  
Fax (+49) 30-8413-4101  
E-mail: freund@fhi-berlin.mpg.de

[\*\*] Wir danken für finanzielle Unterstützung im Rahmen der EU-Netzwerke „Catalysis by Gold (AURICAT)“ und „Reactivity of Clean and Modified Oxid Surfaces (Oxid Surfaces)“. R.M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

unwahrscheinlich, in Anbetracht der unabhängig von der Bedeckung identischen Desorptionszustände sowie ihrer Ähnlichkeit zur Desorption von Au(332)-Einkristalloberflächen<sup>[13]</sup> und zur Desorption von dreidimensionalen Au-Inseln auf Aluminiumoxid.<sup>[10]</sup> Außerdem wurde festgestellt, dass die Reaktivität von Goldkatalysatoren weitgehend unabhängig vom Substrat ist, sofern die Goldpartikel hinreichend dispergiert sind.<sup>[3,4,22]</sup>

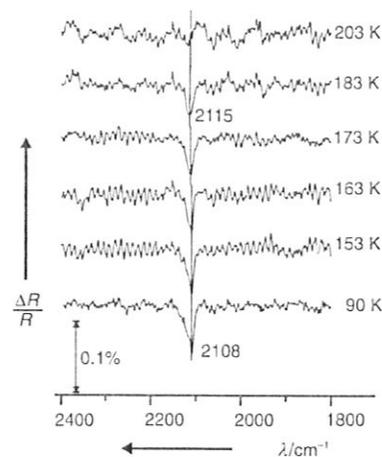
Die IRA-Spektren von CO auf unterschiedlichen Au-Deponaten auf FeO(111) zeigen für alle Au-Bedeckungen ein einzelnes scharfes Signal bei 2108 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 2b), in Übereinstimmung mit IRA-Spektren von CO auf Einkristallen<sup>[13,23,24]</sup> und großen Au-Partikeln.<sup>[25]</sup> In anderen Fällen, z. B. bei Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[25,26]</sup> und Au/TiO<sub>2</sub>,<sup>[12]</sup> wurde jedoch eine Verschiebung der CO-Streckfrequenz als Funktion der Goldbedeckung beobachtet. Trotz der relativ kleinen Verschiebung von ca. 10 cm<sup>-1</sup> ist dies ein Hinweis darauf, dass sich die elektronische Struktur der Au-Teilchen als Funktion der Größe verändert. Da in den hier untersuchten Systemen jedoch keine Verschiebungen zu beobachten sind, muss geschlossen werden, dass Quanteneffekte keine wesentliche Rolle spielen.

Um die Ursache der beiden getrennten Desorptionszustände zu untersuchen (Abbildung 2a), wurden Au-Mono-



**Abbildung 2.** Adsorptionsverhalten von CO auf Goldabscheidungen in Abhängigkeit von der Au-Bedeckung (in Å) nach Einwirkung von 1.5 Langmuir CO bei 90 K. a) TPD-Spektren, b) IRA-Spektren. Da FeO gegen CO-Adsorption inert ist,<sup>[8,9]</sup> wird die Schulter im TPD-Spektrum bei ca. 120 K einer Desorption vom Probenhalter zugeschrieben. Zur Verdeutlichung ist das Differenzspektrum bei der niedrigsten Bedeckung gezeigt.

lageninseln bei 90 K CO ausgesetzt und anschließend auf unterschiedliche Temperaturen geheizt. Abbildung 3 zeigt IRA-Spektren dieser Heizserie. Heizen auf 150 K führt zu praktisch keinen Änderungen im Spektrum, obwohl das bei 130 K desorbierende CO vollständig verschwunden ist. Eine messbare IR-Intensität wird bis zu Temperaturen von 200 K beobachtet, wobei die Bande nur leicht von 2108 cm<sup>-1</sup> nach 2115 cm<sup>-1</sup> verschoben wird. Da ein sehr ähnliches Verhalten bei großen Goldpartikeln zu beobachten ist (hier nicht



**Abbildung 3.** IRA-Spektren von Monolageninseln, präpariert durch Abscheidung von 0.1 Å Gold. Die Probe wurde 1.5 Langmuir CO bei 90 K ausgesetzt und dann auf die angegebene Temperatur geheizt. Sämtliche Messungen wurden bei 90 K ausgeführt.

gezeigt), kann der Desorptionszustand bei 185 K der einzelnen IR-Bande bei 2108 cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden. Damit liegt es nahe, die intensive Desorption bei 130 K CO-Molekülen zuzuordnen, die keine oder nur eine schwache IR-Intensität zeigen.

Gemäß Oberflächenauswahlregeln treten in einem IR-Experiment nur Banden auf, deren dynamisches Dipolmoment eine Komponente senkrecht zur Oberfläche hat.<sup>[27]</sup> Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die CO-Moleküle im schwächer gebundenen Zustand mit ihrer Molekülachse parallel zur Goldoberfläche adsorbiert sind. Dieser Schluss wird durch Untersuchungen an rauen Au-Filmen gestützt: Dumas et al. konnten hierbei ein Signal bei 2110 cm<sup>-1</sup> messen, das bei 0.25 Monolagen CO gesättigt war. Weitere CO-Einwirkung bis 0.6 Monolagen führte zu keiner Veränderung des IR-Spektrums, und erst bei weitaus höheren Bedeckungen konnte das Signal von physisorbiertem CO beobachtet werden. Es wurde geschlossen, dass das intermediär gebundene CO keine IR-Absorption zeigt.<sup>[24]</sup> Neueste photoelektronenspektroskopische Studien an CO/Au(110) führten ebenfalls zu dem Schluss, dass ein beträchtlicher Teil des schwach chemisorbierten CO auf Gold mit seiner Molekülachse parallel zur Oberfläche orientiert ist.<sup>[14]</sup> Die Verschiebung der CO-Streckfrequenz zu höheren Frequenzen mit steigender Temperatur (oder sinkender Bedeckung) ist typisch für Gold,<sup>[13,25]</sup> unterscheidet sich aber deutlich von der CO-Adsorption auf anderen Metalloberflächen wie Pt oder Pd.<sup>[28,29]</sup> Dieses charakteristische Verhalten von Gold wird im Allgemeinen dem Fehlen einer Metall-CO-Rückbindung zugeschrieben.<sup>[30]</sup>

Unsere Daten liefern anders als frühere Arbeiten keinen Hinweis auf ungewöhnliche Adsorptionseigenschaften von Goldteilchen bestimmter Dicke, zumindest im Hinblick auf CO.<sup>[6,7]</sup> Dieser Schluss kann gezogen werden, weil die Goldteilchen auf regulären Gitterplätzen des FeO(111)-Substrates nukleiert sind, im Unterschied zu anderen Au-Oxid-Systemen, wie etwa TiO<sub>2</sub>, bei denen Au vorwiegend auf Defekten nukleiert.<sup>[31,32]</sup> Bei den von uns untersuchten

Systemen können wir somit den Einfluss von Defekten auf die elektronische Struktur ausschließen.

Man könnte möglicherweise die in der Literatur beobachteten größenabhängigen Reaktionen bei der CO-Oxidation mit der Wechselwirkung mit Sauerstoff in Verbindung bringen. Es wurde gezeigt, dass kleinere Goldpartikel atomaren Sauerstoff mit einer bis zu 40 % höheren Bindungsenergie adsorbieren als größere Teilchen.<sup>[33]</sup> Da jedoch keine detaillierten morphologischen Untersuchungen vorliegen, kann eine quantitative Analyse bezüglich der Schichtdicke der Teilchen nicht durchgeführt werden.

Theoretischen Untersuchungen zufolge bilden niederkoordinierte Goldatome an Stufen, Kanten und in Clustern deutlich stärkere Bindungen zu CO und Sauerstoff als Terrassenplätze.<sup>[15,34]</sup> Anhand schwingungsspektroskopischer Untersuchungen zur CO-Adsorption an Au-Filmen auf Pd(111) wurde auf die Bedeutung niederkoordinierter Goldatome an Stufen und Kanten hingewiesen.<sup>[35,36]</sup> Eine einzelne CO-Bande bei 2120 cm<sup>-1</sup> konnte mit der Aufdampftemperatur des Films und folglich der Filmrauigkeit in Zusammenhang gebracht werden. Die Beobachtungen eines CO-Desorptionszustandes, dessen Flanke sich bis zu 300 K Desorptionstemperatur erstreckt, wenn man bei 90 K auf FeO(111)-deponierte Partikel aufheizt,<sup>[10]</sup> ist ein Hinweis darauf, dass niederkoordinierte Au-Atome die Desorption verursachen. Wird das Deponat vor der CO-Einwirkung auf 500 K geheizt, tritt dieser Zustand nicht auf, weil das System sich durch Sinterung umstrukturiert. Dies bedeutet, dass Substratdefekte – die bei unserem System allerdings keine Rolle spielen – die Reaktivität und das Adsorptionsverhalten der Goldpartikel bestimmen. Möglicherweise stabilisieren bestimmte Defekte Goldpartikel, die eine besonders hohe Zahl an niederkoordinierten Atomen aufweisen.

Zusammenfassend konnten wir durch Adsorptionsexperimente mit CO belegen, dass monolagige Au-Inseln in ihrem Adsorptionsverhalten nicht von einkristallinem Gold abweichen. Die außergewöhnliche Aktivität kleiner Goldpartikel für die Tieftemperaturoxidation von CO beruht daher nicht auf Quantengrößeneffekten aufgrund einer speziellen Zahl von Goldlagen, sondern ist eher auf die Anwesenheit von niederkoordinierten Goldatomen zurückzuführen.

### Experimentelles

Die Experimente wurden in zwei separaten Ultrahochvakuumkammern (Basisdruck unter  $2 \times 10^{-10}$  mbar) durchgeführt. Beide Kammern sind mit differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometern (Hiden Analytical) für TPD-Spektroskopie ausgestattet. Anhand der TPD-Spektren können die STM-Strukturdaten (gemessen in der 1. Kammer) mit den IRAS-Daten (gemessen in der 2. Kammer) verglichen und kombiniert werden.

Dünne FeO(111)-Filme auf Pt(111)-Einkristalloberflächen wurden nach Literaturangaben präpariert.<sup>[37–40]</sup> Kohlenmonoxid wurde mit einem gerichteten Gasdosierer zugeführt. Gold wurde mit einer durch eine Quarz-Mikrowaage kalibrierten Geschwindigkeit von 0.1 Å (effektive Dicke) pro Minute aufgedampft. An die Probe wurde eine Vorspannung angelegt, um ein Sputtern energiereicher Metallionen zu verhindern. Die Au-Bedeckung wird als effektive Dicke (in Å) angegeben. Für jede Messung an einer Au-FeO(111)-Probe wurde ein neuer Film präpariert. Nach dem Aufdampfen von Au wurde die Probe in der Regel auf 500 K geheizt,

bevor die TPD-Experimente durchgeführt wurden. Vor der CO-Einwirkung wurde die Probe auf 90 K gekühlt. Für die TPD-Untersuchungen wurde die Probe 0.5 mm vor der Spektrometerabschirmung (Blende 6 mm) platziert und geheizt ( $5 \text{ K s}^{-1}$ ). IRASpektren (Mattson RS1-FTIR, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) sind Reflexionspektren, bei denen das Verhältnis der Spektren mit und ohne CO-Bedeckung aufgetragen ist. Alle Messungen wurden bei 90 K aufgenommen. Die CO-Adsorption führte nicht zur Bildung von CO<sub>2</sub> und damit nicht zur Reduktion des Trägers. TPD- und IRAS-Messungen konnten mehrfach wiederholt werden, ohne dass sich die Oberfläche veränderte.

- [1] G. C. Bond, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 966.
- [2] M. Che, C. O. Bennett, *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 55.
- [3] M. Haruta, *CATTECH* **2002**, *6*, 102, zit. Lit.
- [4] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75, zit. Lit.
- [5] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319, zit. Lit.
- [6] V. Valden, S. Pak, X. Lai, D. W. Goodman, *Catal. Lett.* **1998**, *56*, 7.
- [7] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647.
- [8] Sh. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, D. Lahav, M. Bäumer, T. Klüner, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 076102.
- [9] D. Lahav, T. Klüner, R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Sh. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, M. Naschitzki, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 211.
- [11] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [12] D. C. Meier, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [13] C. Ruggiero, P. Hollins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4829.
- [14] J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, *Surf. Sci.* **2003**, *536*, 206.
- [15] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. Nørskov, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 10.
- [16] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819.
- [17] M. Ø. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Surf. Sci.* **1999**, *426*, 395.
- [18] F. Cosandey, T. Madey, *Surf. Rev. Lett.* **2001**, *8*, 73.
- [19] S. Ferreo, A. Piednoir, C. R. Henry, *Nanoletters* **2001**, *1*, 227.
- [20] S. Giorgio, C. Chapon, C. R. Henry, G. Nihoul, J. M. Penisson, *Philos. Mag. A* **1991**, *64*, 87.
- [21] S. Giorgio, C. R. Henry, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *297*, 197.
- [22] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 53.
- [23] Y. Jugnet, F. J. Cadete Santos Aires, C. Deranlot, L. Piccolo, J. C. Bertolini, *Surf. Sci.* **2002**, *521*, L639.
- [24] P. Dumas, R. G. Tobin, P. L. Richards, *Surf. Sci.* **1986**, *171*, 579.
- [25] D. R. Rainer, C. Xu, P. M. Holmblad, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1653.
- [26] C. Winkler, A. J. Carew, S. Haq, R. Raval, *Langmuir* **2003**, *19*, 717.
- [27] J. T. Yates, T. E. Madey, *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Plenum, New York, **1987**.
- [28] C. W. Olsen, R. I. Masel, *Surf. Sci.* **1988**, *201*, 444.
- [29] J. Szanyi, W. K. Kuhn, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *11*, 1969.

- [30] J. France, P. Hollins, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, 64/65, 251.
- [31] N. Lopez, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **2002**, 515, 175.
- [32] L. Giordano, G. Pacchioni, T. Bredow, J. Fernández Sanz, *Surf. Sci.* **2001**, 471, 21.
- [33] V. A. Bondzie, S. C. Parker, C. T. Campbell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 1717.
- [34] S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Nørskov, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 081405.
- [35] B. Gleich, M. Ruff, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **1997**, 386, 48.
- [36] M. Ruff, S. Frey, B. Gleich, R. J. Behm, *Appl. Phys. A* **1998**, 66, S513.
- [37] G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1988**, 201, 129.
- [38] G. H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1992**, 268, 170.
- [39] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 7240.
- [40] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, 70, 1.