3 In situ-EXAFS-Untersuchung von Kupferkatalysatoren

3.1 Einleitung

Röntgenabsorptionsspektrometrie ist eine Methode mit der bei Absorptionsmessung im Transmissionsmode das Probenvolumen erfaßt wird. Die Energieposition der Absorptionskanten sind hauptsächlich elementspezifisch. Aus der Form der Absorptionskanten, deren genauer Energielage und aus der Nahkantenstruktur (XANES-Bereich, bis ca. 50 eV hinter der Absorptionskante) kann auf chemische Verbindungen des absorbierenden Elementes bzw. seine Oxidationszahl geschlossen werden. Hinter der Nahkantenstruktur folgt bei höheren Energien der EXAFS-Bereich. Aus dessen Oszillations-Struktur kann nach einer mathematischen Bearbeitung (Abzug der elementspezifischen Kantenstruktur des freien Atoms, Umwandlung in den k-Raum und Fourier-Transformation) die Anzahl der nächsten Nachbarn des absorbierenden Elementes, des Zentralatoms, in Abhängigkeit vom Abstand zum Zentralatom ermittelt werden. Da Röntgenstrahlung hohe Intensität in einem breiten Energiebereich benötigt wird, werden Röntgenabsorptionsmessungen in der Regel an Synchrotrons ausgeführt. Die hier beschriebenen Experimente wurden am ESRF in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Die Zuverlässigkeit der Methode hängt von der Breite des EXAFS-Energiebereiches ab. Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente beschränken sich auf die Betrachtung der ersten Atomschale nach dem Zentralatom, da nur ein relativ kleiner Energiebereich zur Auswertung zur Verfügung stand.

Ziel der Untersuchung war in situ, unter realen Reaktionbedingungen der Partialoxidation von Methanol, Änderungen im Volumen der Kupferkatalysatoren zu messen und diese Änderungen mit dem Umsatz zu korrelieren. Da die Katalysatoren polykristallin sind, bietet EXAFS insofern einen Vorteil gegenüber der Röntgendiffraktometrie, als daß die Methode keine kristalline Fernordnung der Proben voraussetzt. Es könnten also auch Veränderungen der durchschnittlichen Bindungslängen und Koordinationszahlen von vollkommen amorphem Material erfaßt werden.

3.2 Experimente

Es wurden unter unterschiedlichen Methanol-Sauerstoff-Flüssen eine polykristalline Kupferfolie sowie auf Kohlenstoff geträgerte Kupferpartikel als Partialoxidationskatalysatoren mittels Röntgenabsorptionsspektrometrie (EXAFS) an der Cu-K-Kante untersucht. Parallel wurde mit einem Massenspektrometer der Methanolumsatz im Abgasstrom bestimmt. Der geträgerte Katalysator wurde aus Malachit ($Cu_2(OH)_2(CO_3)$ durch Calcinieren in Luft (2h, T = 400 K) und anschließendes Reduzieren in Methanol (T = 670 K, über Nacht) hergestellt.

Die Katalysatoren wurden in einen Rohrreaktor eingebaut, durch den Gemische aus Methanol und synthetischer Luft (20 % O_2) geleitet wurden. Die Gase wurden durch Gas-Massenflußregler dosiert. Der Stickstoff wurde in einem Sättiger mit Methanol beladen. Der Methanolfluß wurde konstant auf 12,8 ml/min (11 Vol.-%) gehalten. Der Gesamtfluß betrug 45 ml/min. Um den O_2 -Anteil im Gasstrom zu variieren, wurde der Fluß der synthetischen Luft verändert.



Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau

1: Probe (Cu-Folie oder C-geträgerte Cu-Partikel), 2: Cu-Folie (Cu-Metall-Referenz), 3: Cu-Folie offen zur Laboratmosphäre (CuO-Referenz)

Der Heizblock kann zwischen dem Strahl und dem Detektor (beide feststehend) verschoben werden.

Der Reaktor war in einen Heizblock eingebaut (Abb. 3.2). In diesem waren außerdem für die Energiekalibrierung noch ein weiterer Rohrreaktor mit eine metallische Kupferfolie unter einem Argonfluß und eine zur Laborluft offene Cu-Folie eingebaut. Die Cu-Folie war zu CuO oxidiert - als Referenz für die Energiekalibrierung. Der Heizblock mit den Reaktoren war verschiebbar zum Röntgenstrahl bzw. Detektor ausgelegt, so daß entweder durch die Probe, die Referenzproben oder durch Luft gemessen werden konnte. Die Temperaturen der Proben konnten unabhängig von der Temperatur des Heizblocks gemessen werden.

Die Messungen erfolgten an der Beamline ID 24 (low K-Undulator) des ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble. Ein einzelnes Röntgenabsorptionsspektrum wurde mit einer Zeitauflösung t<100 ms gemessen. Jeweils 10 Spektren wurden addiert (= ein Frame). Die hohe Zeitauflösung wurde ermöglicht durch die gleichzeitige Messung des gesamten Spektrums mit einem CCD-Detektor. Die Strahlung wurde nach der Probe von einem Si-Kristall energiedispers aufgespalten und in Abhängigkeit vom Winkel bzw. der Energie von unterschiedlichen Bereichen des CCD-Detektors erfaßt. Bei der Auswertung der Spektren wurden dann die einzelnen Positionen der Einzeldetektoren des CCD-Elementes ("Dioden") mit Hilfe des CuO-Referenzspektrums (drei Energiepositionen) in die Energiewerte (keV) umgerechnet.

Auswertung der EXAFS-Spektren

Das durch Luft oder Graphit aufgenommene XAS-Spektrum wurde als Untergrund I_0 -Signal verwendet (Berechnung der Extinktion der Probenspektren: ln (I_0/I)).

Die EXAFS-Funktionen $\chi(k)$ (verfügbarer EXAFS-k-Bereich an der Cu K-Kante: 3,82 Å⁻¹ – 9,37 Å⁻¹) wurden aus den XAS-Spektren nach Subtraktion der Absorption des "freien" Cu-Atoms (cubic spline fit, 6 Splines), Umwandlung der Energieskala in den k-Bereich (Bestimmung von E₀ durch Anpassung der Absorptionskante mit einer Arcus-Tangens-Funktion), Multiplikation mit k¹ (Vergrößerung der Amplituden bei hohen k-Werten) und Fourier-Transformation gewonnen. Durch die Fourier-Transformation (Bessel-Fenster Größe 4) wurden die Radialverteilungsfunktionen (RVF) erhalten.

Bei den Spektren, die unter den Bedingungen des katalytischen Methanolumsatzes einen eindeutig metallischen Charakter aufwiesen (Abb. 3.2.2 a/b) wurden in die Berechnung der Radialverteilungsfunktionen die tabellierten McKale-Phasen- und Amplitudenkorrekturen einbezogen [103], so daß insbesondere das erste Maximum der RVF's den realen Abstand der ersten Cu-Koordinationsschale angibt. Es wurden auch (vor allem zur Bestimmung der Koordinationszahl) Anpassungen der RVF's und der $\chi(k)$ -Spektren mit Simulationsdaten, die mit dem Programm Feff 7 [108, 109] berechnet wurden, durchgeführt. Auf diese Anpassungen beziehen sich die absoluten Angaben von R-Werten und Amplituden. Daneben wurden die Koordinationszahl und der Abstand der 1. Koordinationsschale auch mit Ein-Schalen-Anpassungen aus den RVF's unter Verwendung der McKale Phasen/Amplituden und einem für Kupfer experimentell ermittelten Debye-Waller-Faktor ($\sigma^2 = 0,0195$) bestimmt.

3.2.1 Oxidation von metallischem Cu zu CuO

Um die Möglichkeiten der zeitaufgelösten Messung von XAS-Spektren an Kupfer zu zeigen, wurde an Kohlenstoff geträgerten Cu-Partikeln der Phasenübergang von metallischem Cu zu Kupfer(II)-oxid mit zeitaufgelösten XAS-Spektren untersucht (Abb. 3.2.1). Während der Behandlung mit einem Methanol-Luft-Gemisch (Frame 0 bis 14 (0 s – 67 s) O_2 : CH₃OH = 0,32 : 2) und der Behandlung mit reinem Methanol (Frame 15 bis 64 (72 s to 307 s)) wurden die für Cu-Metall typischen Radialverteilungsfunktionen (Abb. 3.2.1) beobachtet. Die XAS-Spektren stimmten gut mit einem Cu-Referenzspektrum überein. Nach dem anschließenden Umschalten auf einen Strom reiner synthetischer Luft (ab Frame 64, 307 s) ist ab Frame 90 (120 s) in den XAS-Spektren eine deutlicher Änderung in den XAS-Spektren, insbesondere der Anstieg der Intensität unmittelbar an der Absorptionskante zu beobachten ("White Line"). Die XAS-Spektren stimmen gut mit einem Cu₂O-Referenzspektrum überein. In den Radialverteilungsfunktionen ist schon ab Frame 70 eine Verbreiterung der Bande der ersten Schale (Cu) zu kleineren R-Werten durch die Herausbildung einer O-Schale (1,5 Å im CuO) zu beobachten. Eine weitere ausgeprägte Änderung in den RVF's setzt etwa bei Frame 120 (576 s)



Abbildung 3.2.1 : Gezeigt werden die zeitaufgelösten Radialverteilungsfunktionen (RVF, nicht Phasen korrigiert) während des Metall-Oxid-Übergangs (Cu zu CuO) der geträgerten Cu-Partikel. Behandlung mit einem synth. Luft/Methanol-Gemisch: Frame 0 bis 14 (0 s – 67 s) O_2 : CH₃OH = 0,32 : 2, mit reinem Methanol: Frame 15 bis 64 (72 s to 307 s) und mit reiner synth. Luft: ab Frame 65 (ab t = 312 s).

ein. Die Linie bei 1,5 Å (1. Schale O) nimmt deutlich zu. Hingegen nimmt die zweite große Linie ab und verschiebt sich von 2,5 Å zu 2,8 Å. In den XAS-Spektren wächst die White-Line während der Behandlung mit reiner synthetischer Luft. Eine ausgeprägte White Line ist typisch für CuO. Insgesamt ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung mit einem CuO-Referenzspektrum. Die Umwandlung des Cu₂O ist bei Frame 225 (1080 s) abgeschlossen.

3.2.2 Untersuchung von Kupferkatalysatoren während der Partialoxidation von Methanol bei variablen Methanol-Umsätzen

Eine polykristalline Cu-Folie und der Kohlenstoff geträgerte Katalysator wurden bei verschiedenen Temperaturen (570 K \leq T \leq 670 K) mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen (Fluß) behandelt. Das Sauerstoff-Methanol-Verhältnis (O₂ : CH₃OH) ist während der Aufnahme der EXAFS-Spektren zwischen O₂ : CH₃OH = 1 : 2 und O₂ : CH₃OH = 0 : 2 variiert worden, um die lokale Verteilung von Kupfer bzw. Sauerstoff im Katalysator-Volumen in Abhängigkeit vom Methanolumsatz zu untersuchen. Die zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektren wurden an der Cu-K-Kante bei einem konstanten Methanol-Fluß (12,8 ml/min) und variablen Luft-Flüssen gemessen.

Die Abbildungen 3.2.2 a/b zeigen zeitaufgelöste Kupfer K-Kanten-EXAFS-Spektren der polykristallinen Kupfer-Folie und der Kohlenstoff-geträgerten Cu-Partikel (Abb. 3.2.2 b). Die beiden Spektren-Serien wurden in situ bei T = 670 K Reaktortemperatur und stufenweise abnehmendem Sauerstoffgehalt im Eduktgasstrom (von O_2 : $CH_3OH = 1 : 2$ bis 0 : 2) aufgenommen. Die korrespondierenden Radialverteilungsfunktionen (RVF) sind jeweils im unteren Teil der Abbildungen zu sehen. Die R-Werte wurden mit für Kupfer tabellierten Korrekturwerten von McKale [103] korrigiert, so daß die erste große Bande jeweils den tatsächlichen Abstand der ersten Schale Kupfer-Atome um das Kupfer-Zentralatom markiert.

Die Strukturen der XAS-Spektren (Abb. 3.2.2 a/b) sind typische für metallischen Kupfer-K-Kanten-Spektren. Sie zeigen auch beim höchsten Sauerstoff-Gehalt im Eduktgasstrom keine Bildung einer Kupferoxidphase an. Sie wäre an einem Anstieg der "white line" zu erkennen.

In den Cu K-Kanten-Spektren der geträgerten Cu-Partikel (Abb. 3.2.2 b) ist die Linie direkt an der Absorptionskante weniger ausgeprägt als bei den Spektren der polykristallinen Cu-Folie bzw. bei den Cu-Metall Referenzspektren. Dies ist auf eine Schwingungsverbreiterung der Absorption der Oberflächenatome zurückzuführen, deren Anteil bezogen auf das Volumen bei den (kleinen) geträgerten Cu-Partikeln wesentlich höher als bei der polykristallinen Cu-Folie ist.



Abbildung 3.2.2 a: Zeitserie von Kupfer-K-Kanten-EXAFS-Spektren (oben) und die daraus berechnete Zeitserie der Radialverteilungsfunktionen (unten), die von einer **polykristallinen Cu-Folie** während der Behandlung mit Methanol-Luft-Gemischen (Fluß) mit sinkendem Sauerstoffanteil (von O_2 : CH₃OH = 1 : 2 bis O_2 : CH₃OH 0 : 2) bei T = 673 K aufgenommen wurden. Der erste große Peak der RDF's zeigt die durchschnittliche Verteilung der nächsten Nachbar-Atome (Cu) um das Zentralatom (Cu)



Abbildung 3.2.2 b: Zeitserie von Kupfer-K-Kanten-EXAFS-Spektren (oben) und die daraus berechnete Zeitserie der Radialverteilungsfunktionen (unten), die von **C-geträgerten Cu-Partikeln** während der Behandlung mit Methanol-Luft-Gemischen (Fluß) mit sinkendem Sauerstoff-Anteil aufgenommen wurden (gleiche Bedingungen wie in Abbildung 3.2.2 a)

Katalytischer Umsatz und strukturelle Änderung im Katalysatorvolumen

Die Abbildungen 3.2.2 c zeigen die relative Entwicklung des mit EXAFS bestimmten Abstandes der ersten Koordinationschale (Cu) um das Zentralatom Kupfer (d.i. Maximum in den RVF's, Cu-Cu-Schalenabstand) der Kohlenstoff-geträgerten Proben zusammen mit der relativen Änderung der Koordinationszahl der 1. Koordinationschale und der relativen Entwicklung des massenspektrometrisch bestimmten Methanolumsatzes. Der Sauerstoffgehalt in der Eduktgasmischung wurde stufenweise erhöht (zunehmender Umsatz) bzw. gesenkt (abnehmender Umsatz). Der Umsatz und die Positionen des Maximums der Radialverteilungsfunktionen sind mit dem Umsatz korreliert. Abbildung 3.2.2 c/A zeigt eine Zunahme des Cu-Cu-Abstandes mit steigendem Methanolumsatz bzw. steigendem Sauerstoffanteil in der Eduktgasmischung. Die Reversibilität des Effektes demonstriert Abb. 3.2.2 c/B. Es ist erkennbar, daß bei sinkendem Methanolumsatz bzw. sinkendem Sauerstoffanteil in der Eduktgasmischung der durchschnittliche Cu-Cu-Abstand zunimmt. Die Änderungen der Position der RVF-Maxima ist jeweils auf den Cu-Cu-Abstand, der bei der Behandlung mit reinem Methanol gefunden wurde, bezogen. Dieser gemessene Abstand der 1. Koordinationschale vom Zentralatom Cu entspricht mit einem Wert von $R = 2,56 \pm 0,02$ etwa der Cu-Bulk-Referenz. Die korrespondierenden Amplituden der RVF's und damit die Koordinationszahl der 1. Cu-Schale um das Cu-Zentralatom entwickeln sich mit der gleichen Tendenz wie der R-Wert des Maximums der RVF's, d.h. die Amplituden vergrößern sich mit sinkendem Umsatz bzw. sie verkleinern sich mit steigendem Umsatz. Die Korrelation der Koordinationszahlen mit den Maxima der RVF's nimmt mit zunehmender Dauer der Behandlung in verschiedenen Methanol-Sauerstoffgemischen (Übergang von Abb. 3.2.2 c/A zu Abb. 3.2.2 c/B) ab.

Die Korrelation von Umsatz, R-Wert des Maximums der RVF's sowie der Amplituden dieses Maximums wurde auch mit der polykristallinen Cu-Folie festgestellt, jedoch mit deutlich geringerer Signifikanz im Vergleich zu den geträgerten Cu-Partikeln. Die Koordinationszahl der geträgerten Cu-Partikel ist am Anfang der Experimente bei der Behandlung mit reinem Methanol = $11,0\pm1$, nach mehreren Experimenten mit Behandlungen durch Methanol-Sauerstoff-Gemische und mit reinem Methanol sinkt die Koordinationszahl auf 9,0±1. Im Verlauf der ähnlichen Behandlung der polykristallinen Cu-Folie ist ein solcher Effekt nicht beobachtet worden. Hier war die Koordinationszahl bei Behandlung mit reinem Methanol konstant 12,0±1 (Koordinationszahl Cu-Bulk-Referenz: 12).

Die Anwesenheit von Sauerstoff im Kupfer-Volumen führt offensichtlich während der Behandlung mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen, besonders bei den Kohlenstoff geträgerten Cu-Partikeln, zu einer Verringerung der Position des Maximums in den RVF's und ebenfalls zu einer Verkleinerung der korrespondierenden Amplituden gegenüber dem metallischen, weitgehend sauerstofffreien Zustand des Kupfers (bei einer Behandlung mit reinem Methanol). Die durch Sauerstoff induzierten kleinen Änderungen im Kupfer-Volumen sind mehrfach reproduzierbar während der Änderung des Sauerstoffanteils im Eduktgasstrom im Temperaturbereich von 573 K bis 673 K beobachtet worden.

Andererseits ist keine signifikante Änderung der Cu K-Kanten-Position oder der Position/Amplitude der ersten Niedrig-Energie-Linie in den XANES-Spektren festgestellt worden. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann demzufolge unter diesen Bedingungen nur einen sehr geringen Einfluß auf die elektronische Struktur des Kupfers gehabt haben. Es kann ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Veränderungen von einem Metall-Oxid-Übergang herrühren, da sowohl die XANES als auch die EXAFS-Spektren während der Behandlung mit den Methanol-Sauerstoff-Gemischen immer eine ausgeprägte Cu-Metall-Charakteristik aufwiesen.



Abbildung 3.2.2 c: Entwicklung des Abstandes der 1. Koordinationschale zum Zentralatom (Cu) (Radialverteilungsfunktion (RVF)-Maximum-Positionen (Punkte)), der relativen Koordinationszahl der ersten Koordinationschale (Kreise) und des Methanolumsatzes (Linie) während der Behandlung der geträgerten Cu-Partikel mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen bei T = 573 K mit steigendem Sauerstoffanteil im Eduktgasstrom (A) und bei T = 673 K mit sinkendem Sauerstoffanteil im Eduktgasstrom (B).

O₂: CH₃OH (Phase 1 - 4) = 0 : 2; 0,32 : 2; 0,64 : 2; 1 : 2)

(Die Nullwerte entsprechen der Koordinationszahl bzw. dem Abstand der 1. Koordinationschale bei Behandlung mit reinem Methanol)

3.3 Diskussion

Der Vergleich mit den in Abb. 3.2.1 dargestellten Spektren der Oxidation von Cu zu CuO zeigt, daß die kleinen Strukturänderungen, die an Kupfer im katalytisch aktiven Zustand gemessen wurden, nicht von einer Phasenumwandlung herrühren können.

Ein Temperatureffekt als Ursache für die gemessene Abstandsänderung der Cu-Atome kann ausgeschlossen werden, da der beobachtete Effekt entgegengesetzt zu einer zu erwartenden thermischen Ausdehnung bzw. Kontraktion des Gitters verläuft. Da die Umsetzung des Methanols zum großen Teil eine exotherme Reaktion ist (s. Abschnitt 1.4), müßte sich bei einer Umsatzzunahme infolge des Temperaturanstiegs am Katalysator, der Cu-Cu-Abstand vergrößern, anstatt sich, wie beobachtet, zu verkleinern. Auch ist die thermische Ausdehnung im Vergleich zur Größe des beobachteten Effektes relativ gering. Zwischen 573 K und 673 K ändert sich z. B. der kleinste Cu-Cu Abstand im Volumen von metallischem Cu um 0.0046 Å (von 2,5852 Å nach 2.5898 Å, bestimmt mit Röntgendiffraktometrie). Diese Anderung ist etwa 6 mal kleiner als die maximale bestimmte Änderung des Maximums in den RVF's.

Verschiedene EXAFS-Untersuchungen haben gezeigt, daß bei kleinen Partikeln (Durchmesser etwa 200 Å) gegenüber großen Partikeln, eine Abnahme der Koordinationszahl auftritt [104-107]. Der Effekt kann mit dem größeren Anteil von Oberflächenatomen im Verhältnis zum Anteil der Bulk-Atome erklärt werden. Da die Bewegung der Oberflächenatome sehr unharmonisch ist, kommt es zu einer Nicht-Gauß-Paarverteilungsfunktion, deren Minimum zu kleineren R-Werten hin verschoben ist [105, 106]. D. h., bei abnehmender Partikelgröße wird die Paarverteilungsfunktion unharmonischer und verschiebt ihren Schwerpunkt zu kleineren R-Werten. Eine EXAFS-Untersuchung von Kupfer in der Literatur ergab eine Änderung des nächsten Nachbarabstandes relativ zum Cu Bulk-Wert beim Übergang von Cu-Bulk zu 17 Å großen Partikeln von 0,03 Å bei 587 K [104, 105]. Das stimmt gut mit der Größenordnung der Veränderung des RVF-Maximums der geträgerten Cu-Proben überein.

Weiterhin gibt es auch Übereinstimmungen mit den Ergebnissen von Röntgendiffraktometrieuntersuchungen an Graphit geträgerten Cu-Katalysatoren, die unter ähnlichen Bedingungen wie die hier beschriebenen EXAFS-Untersuchungen stattfanden. Diese Untersuchungen zeigen die Bildung einer nanokristallinen Kupferstruktur mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 25 - 35 nm unter katalytischen Bedingungen der Methanoloxidation (in Methanol-Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen) an [56].

Die unter realen Reaktionsbedingungen gewonnenen EXAFS-Daten zeigen eine Veränderung der mittleren Position der Cu-Atome an den Grenzflächen der Kristallite im Volumen der Katalysatoren an. Mit einer Zunahme der Menge von im Kupfer-Volumen intercaliertem Sauerstoff steigt die mittlere Fehlordnung der Cu-Atome während gleichzeitig die katalytische Aktivität zunimmt. Die schnelle Änderung der Festkörperstruktur des Katalysators infolge von Veränderungen der Gasphase ist ein Hinweis darauf, daß intercalierte Sauerstoffspezies im Festkörper mobil sind, bzw. daß sie leicht, wahrscheinlich auf den Oberflächen der Nanokristallite, diffundieren können. Ein Modell einer solchen verzerrten nanokristallinen Kupferphase zeigt Abb. 3.3.

Mit oberflächenempfindlichen XANES-Spektren, die von Cu-Katalysatoren in situ während der katalytischen Umsetzung von Methanol (in Methanol-Sauerstoffgemischen) aufgenommen wurden, wurden Sauerstoffspezies, deren Menge mit der katalytischen Aktivität korre-



Abbildung 3.3: Modell für ein Netzwerk von nanokristallinem Kupfer (graue Kugeln) in dem sich Sauerstoff (blaue Kugeln) auf den Oberflächen der Kristallite befindet und so im metallischen Kupfervolumen eines Katalysators gespeichert werden kann [53].

liert, gefunden, die nur über eine s-p-Bindung an die Katalysatoroberfläche gebunden sind und die nicht mit den Cu 3d-Zuständen wechselwirken [16]. Diese katalytisch relevanten Sauerstoffspezies können mit den beobachteten Phänomenen insofern in Übereinstimmung gebracht werden, als auch hier keine Veränderung der Cu-Phase beobachtet wurde. Es wird angenommen, daß die an der Katalyse direkt oder indirekt beteiligte Sauerstoffspezies aus bzw. in das Katalysatorvolumen diffundieren. Die Intercalation dieser locker gebundenen Sauerstoffspezies in die Kupferoberfläche führt zu einer lokalen Verzerrung der Kristallstruktur der metallischen Cu-Oberflächenphase [53]. In der Literatur werden Modelle für katalytische Übergangsmetalle diskutiert, in denen geometrisch verzerrte Oberflächen die katalytisch aktiven Zentren bilden [54, 55].

Die Verkleinerung des durchschnittlichen Kupferabstandes mit zunehmendem Sauerstoffgehalt kann als eine Folge der Verkleinerung der Kristallitgrößen im Katalysatorvolumen interpretiert werden. Da dadurch gleichzeitig der Oberflächenanteil der Kristallite zunimmt und da an der Kristallitoberfläche die Cu-Cu-Bindungsabstände geringer sind als im Volumen, sinkt der mit EXAFS bestimmte durchschnittliche nächste Nachbarabstand. Damit ergibt sich eine Korrelation zwischen Nanokristallinität des Katalysators und katalytischer Aktivität.

Diese funktionale Korrelation könnte den Sinn der industriellen Praxis der oxidativen Vorbehandlung von Cu-Katalysatoren zur Aktivierung erklären. Die nachfolgende langsame Reduktion erhält dann die zuvor durch eine topochemische Oxidation von Bulk-Cu hergestellte Defektstruktur des Katalysators.