ETH zürich

ETH Library

Structural modifications of Cu/ZnO-based commercial and model catalysts during methanol reforming

Doctoral Thesis

Author(s):
Raimondi, Fabio

Publication date:
2003

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004496301

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 14963

Structural Modifications of Cu/ZnO-based Commercial and Model Catalysts during Methanol Reforming

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

For the degree of

Doctor of Technical Sciences

Presented by

Fabio Raimondi

Dipl. Chem., Università di Palermo

born on the 17th May 1974

Italian citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, *examiner*

Prof. Dr. Roel Prins, *co-examiner*

Dr. Jörg Wambach, *co-examiner*

Zürich 2003

Summary

Methanol is a promising primary fuel for the on-board generation of hydrogen in fuel cell-powered vehicles. The group of processes by which hydrogen can be produced from methanol is generally indicated as methanol reforming. Hydrogen can be generated with high efficiency by letting methanol react with water and oxygen (by the so-called methanol wet partial oxidation reaction) over Cu/ZnO-based catalysts at temperatures between 470 and 570 K. The gas mixtures produced by this process contain typically less than 1% CO and are suitable to undergo a CO clean-up treatment (by preferential oxidation of CO on a noble metal-based catalyst) before being fed to the fuel cell. The heat of reaction of the methanol wet partial oxidation process can be controlled by changing the relative amount of oxygen and water in the reactant mixture. A heat of reaction of zero, which is especially convenient for the design of an energy efficient methanol reforming process, can be achieved at 570 K for the following composition of the reaction feed:

$$4\ CH_3OH + 3\ H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2 \Rightarrow 4\ CO_2 + 11\ H_2 \qquad \Delta H^0_{570} \sim 0\ \text{kJ/mol}$$

This reaction is usually indicated as methanol autothermal reforming (ATR).

The surface of Cu/ZnO-based catalysts is known to reconstruct significantly depending on the composition of the reactant mixture during methanol synthesis from CO_2, CO and H_2. In this case the reconstruction of the catalyst surface shows a strong influence on the catalytic activity and on the stability of the catalyst under reaction conditions. However, only scarce information is available on the surface modifications induced by exposure of Cu/ZnO-based catalysts to more oxidising reaction conditions. The primary aim of this work is to investigate the reaction-induced changes of the surface of Cu/ZnO-based catalysts during methanol reforming and the influence of the reaction conditions on the catalytic production of hydrogen. In order to reach this goal, a combined investigation of commercial and model Cu/ZnO-based catalysts was chosen. A further aim of this work is to verify whether the complex behaviour of commercial Cu/ZnO-based catalysts can be reproduced by model, low surface area catalysts, which are suitable for investigation with surface science techniques.

In the first part of this work, a Cu/ZnO-based catalyst provided by Johnson Matthey plc. was characterised by ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Ar-ion

depth profiling and X-ray diffraction (XRD) after a 57 hours long methanol ATR catalytic test. The catalytic test was carried out in a pilot plant loaded with 200 g catalyst at temperatures up to 610 K. XPS and XRD show that the Cu particles in the Cu/ZnO-based catalyst after the methanol ATR test consist of a metallic Cu core covered by a layer containing Cu_2O and CuO. The thickness of the oxide layer after reaction is larger than ~ 3 nm, as indicated by the absence of a signal corresponding to metallic Cu in the XPS spectra. The relative amount of Cu(II) and Cu(I) detected by XPS on the catalyst surface depends on the position of the catalyst in the catalytic bed. The largest amount of Cu(II) is present in the catalyst samples extracted from the inlet region of the reactor, close to the position of the hot spot during the catalytic test. On the other hand, the catalyst samples extracted from the catalyst bed further downstream present a significantly lower surface concentration of Cu(II). It is likely that the variation of the Cu(II) concentration observed with the position of the catalyst in the reactor is due to the progressive oxygen consumption by the methanol ATR reaction along the catalytic bed. The formation of Cu(II) is associated with segregation of Cu to the surface of the catalyst, as indicated by XPS and Ar-ion depth profiling. This reaction-induced surface modification is probably responsible for the loss of catalytic activity observed during the methanol ATR test.

The post-reaction characterisation experiments discussed above were performed after removal of the catalyst samples from the reactor and storage in air for about one month. A Cu/ZnO-based catalyst sample was reduced by hydrogen and then stored in air in order to investigate the evolution of the Cu oxidation state as a function of air-exposure time. XPS analysis indicates that significant oxidation of Cu to Cu(I) occurs already after exposing the reduced Cu/ZnO-based catalyst to air for 25 hours. On the other hand, the formation of Cu(II) species is much slower and only less than 15% Cu(II) is observed by XPS after three weeks exposure to air. The slow oxidation of Cu to Cu(II) in air strongly indicates that the different Cu(II) concentrations observed for the catalyst samples after the methanol ATR catalytic test are not due to the effect of the exposure to air, but are representative of the catalyst composition under reaction conditions. However, the fast oxidation of Cu to Cu(I) implies that the relative amount of Cu and Cu(I) on the surface of the Cu/ZnO-based catalyst is significantly modified by exposure to air after the catalytic test.

In the second part of this work, methanol reforming catalytic tests were carried out with the same Cu/ZnO-based catalyst in a high-pressure reactor integrated in the

analytic system, in order to avoid oxidation of Cu by atmospheric oxygen. The influence of temperature, oxygen partial pressure and of the presence of water on the structural properties of the catalyst surface were investigated by post-reaction XPS and temperature-programmed desorption (TPD). Moreover, the catalytic activity towards the production of hydrogen was measured during the catalytic tests, in order to correlate it with the observed structural changes. These experiments show that the oxidation state of Cu in the Cu/ZnO-based catalyst is a function of the composition of the methanol reforming feed and of the reaction temperature. In the absence of water and with an O_2/CH_3OH molar ratio of 0.42 in the reactant mixture Cu(I) is predominant at $T \leq 510$ K, whereas at higher temperatures Cu remains in the metallic state. The observed variation of the Cu oxidation state with the reaction temperature is due to the different temperature-dependence of two concurring processes: the oxidation of Cu by oxygen and the reduction of Cu(I) by methanol. The presence of water in the reactant mixture increases the oxidising potential of the gas phase and formation of Cu(II) is observed under methanol wet partial oxidation conditions at $T \leq 485$ K with O_2/CH_3OH_{exc} molar ratios ≥ 0.42. On the other hand, oxidation of Cu to Cu(II) is not observed in the absence of water in the reactant mixtures for O_2/CH_3OH molar ratios up to 0.8 at 510 K. The Cu(II) phase formed during methanol wet partial oxidation segregates onto the catalyst surface, partially covering the ZnO grains. Determination of the hydrogen yield during the catalytic tests indicates that the catalyst shows substantial activity towards the production of hydrogen by methanol reforming when Cu(0) or Cu(I) are detected by post-reaction XPS analysis. On the other hand, the formation of Cu(II) under methanol wet partial oxidation conditions is associated with a dramatic loss of catalytic activity.

In the absence of water in the reactant mixture, the Cu surface concentration measured by XPS decreases for reaction temperatures ≥ 530 K, probably due to partial encapsulation of the surface Cu crystallites by ZnO. This modification of the catalyst surface takes place only if methanol and oxygen are present in the methanol reforming feed and Cu is in the metallic state. Possible mechanisms of the migration of ZnO onto the Cu surface are discussed in the present work. The loss of Cu surface area caused by this reconstruction of the catalyst surface lowers the catalytic activity significantly and represents an important deactivation pathway for the Cu/ZnO-based catalyst. The migration of ZnO onto the Cu surface is suppressed in the presence of

water in the reactant mixture, probably due to stabilisation of the Cu surface by adsorption of water molecules. After exposure to methanol ATR conditions at 510 K the catalyst surface contains a mixture of Cu(I) and Cu(II), in agreement with the results of the ex-situ characterisation experiments performed after the methanol ATR catalytic test in the pilot plant.

Methoxy and formate species adsorbed on the ZnO surface are identified by post-reaction XPS and TPD experiments after exposure of the Cu/ZnO-based catalyst to methanol reforming conditions. The presence of O_2 in the feed strongly enhances the formation of formate species on the ZnO surface, with this promoting effect being more pronounced for the Cu/ZnO-based catalyst than for pure ZnO. This indicates that an essential role of Cu in Cu/ZnO-based catalysts might be providing atomic oxygen for the oxidation of adsorbed methoxy species to formate groups. Alternatively, the stabilisation of bidentate formate species at the Cu-ZnO interface might be involved in the enhanced formation of adsorbed formate species in the presence of Cu. The presence of water in the reactant mixture causes a decrease of the amount of methoxy groups adsorbed on the ZnO surface, probably due to competition between methanol and water molecules for the same adsorption sites.

In the third part of this work the study of model Cu/ZnO-based catalysts was undertaken in order to obtain more detailed information on the reaction-induced surface modifications of Cu/ZnO-based catalysts under methanol reforming conditions. A system consisting of a ~ 100 nm thick ZnO film deposited on Si(100), on which various amounts of Cu were evaporated in UHV was chosen as model catalyst. The ZnO/Si substrate was prepared by reactive DC magnetron sputtering using a Zn target in an O_2/Ar atmosphere. The ZnO/Si substrate was then introduced in UHV and was cleaned by repeating cycles of Ar-ion etching and annealing at 670 K prior to deposition of various amounts of Cu. Atomic Force Microscopy (AFM), spectroscopic ellipsometry (SE) and Ar-ion depth profiling were used to characterise the model catalysts. The application of these powerful characterisation techniques to industrial heterogeneous catalysts is limited by the high roughness and the heterogeneity of their surfaces.

XRD analysis of the ZnO/Si substrate shows that ZnO is present in the wurtzite crystal structure with a strong preferential orientation of the surface along the (0001) plane. AFM investigation indicates that the surface of the ZnO/Si substrate presents

granular structures with average lateral size of ~ 45 nm and an average surface roughness of 0.6 ± 0.1 nm.

The growth of the Cu layer formed on the ZnO/Si film by vapour deposition of metallic Cu in UHV was studied by a combination of XPS, AFM and SE. Cu grows on the surface of the ZnO/Si substrate by the monolayer-simultaneous-multilayer growth mode, with formation of 2D, one-atom thick Cu islands until a critical coverage of ~ 0.7 ML is reached. Further deposition of Cu results in the formation of 3D Cu islands, with slow coverage of the remaining free ZnO surface. A similar growth mode was reported for Cu on several ZnO single-crystal surfaces.

Cu/ZnO/Si model catalysts were exposed to various methanol reforming conditions at a temperature of 550 K and a total pressure of 1.5 bar in the high-pressure reactor integrated into the UHV system. Exposure of the Cu/ZnO/Si model catalysts to methanol reforming conditions in the absence of water causes oxidation of Cu to Cu(I) if a certain threshold oxygen partial pressure is exceeded, as observed for the commercial Cu/ZnO-based catalyst. The value of this threshold oxygen partial pressure is dependent on the thickness of the Cu islands, with smaller islands being more resistant to oxidation than larger ones. This is probably due to the stabilising effect of the interaction between Cu and ZnO on thin Cu islands. A lower oxygen partial pressure is sufficient for the oxidation of Cu to Cu(I) if water is present in the methanol reforming feed. This indicates that water contributes to increasing the oxidising potential of the gas phase, in agreement with the observation for the commercial Cu/ZnO-based catalyst. Further oxidation of Cu to Cu(II) is observed during exposure of model catalysts with low Cu coverage to methanol wet partial oxidation conditions with O_2/CH_3OH_{exc} molar ratios $\geqslant$ 0.42.

Formation of a ZnO layer covering the Cu surface is observed upon exposure of the model catalysts to methanol reforming conditions in the absence of water. This surface modification occurs only when Cu is in the metallic state and oxygen is present in the reactant mixture, as observed in the case of the Cu/ZnO-based commercial catalyst. The thickness of the ZnO layer growing on the Cu islands of Cu/ZnO/Si model catalysts can be estimated from the AFM and Ar-ion depth profiling data.

XPS and AFM show that the Cu islands on the surface of Cu/ZnO/Si model catalysts undergo agglomeration during all performed high-pressure treatments, resulting in the

formation of larger Cu islands and in a larger fraction of exposed ZnO surface. The degree of agglomeration of the Cu islands depends on the applied methanol reforming conditions and on the oxidation state of Cu during the reaction. For instance, oxidation of Cu to Cu(I) in the absence of water in the methanol reforming feed results in a less pronounced agglomeration of the Cu islands. On the other hand, the formation of Cu(I) during methanol reforming is associated with a more extensive agglomeration of the Cu islands if water is present in the reactant mixture. The promotional effect of water on the agglomeration of the Cu islands is also observed in the presence of Cu in the metallic state. On the other hand, the formation of Cu(II) during methanol wet partial oxidation is associated only with a limited agglomeration of the Cu islands supported on the ZnO surface. This corresponds to the strong increase of the exposed Cu surface area in the presence of Cu(II) observed during exposure of the commercial Cu/ZnO-based catalyst to methanol wet partial oxidation conditions.

Formate and methoxy groups adsorbed on ZnO and methoxy groups adsorbed on Cu(I) species are identified by post-reaction XPS analysis of the Cu/ZnO/Si model catalysts. The amount of formate species adsorbed on the ZnO surface increases drastically if oxygen is present in the feed, as observed for the commercial Cu/ZnO-based catalyst. The relative amount of formate species adsorbed on the ZnO surface is larger for the Cu/ZnO/Si model catalysts than for the Cu-free ZnO/Si substrate, indicating the presence of a synergic effect between Cu and ZnO. The presence of water in the methanol reforming feed results in its adsorption on the ZnO surface and in a decrease of the amount of adsorbed methoxy and formate species.

This work shows that the modifications of the surface of commercial Cu/ZnO-based catalysts under methanol reforming conditions are reproduced by low surface area model Cu/ZnO/Si catalysts. The combined characterisation of commercial and model systems allows to obtain a detailed description of the reaction-induced surface changes and provides precious information for the rational design of catalysts exhibiting better performances.

Riassunto

Il metanolo è un promettente combustibile primario per la produzione di idrogeno a bordo di veicoli alimentati da celle a combustibile. Il gruppo di processi attraverso cui l'idrogeno può essere prodotto a partire dal metanolo è generalmente indicato come "reforming" del metanolo. L'idrogeno può essere prodotto con buona efficienza facendo reagire il metanolo con acqua e ossigeno (attraverso la cosidetta ossidazione parziale umida del metanolo) su catalizzatori a base di Cu e ZnO a temperature tra 470 e 570 K. Le miscele di gas prodotte da questo processo contengono in genere meno dell' 1% di CO e possono essere sottoposte direttamente a un trattamento di eliminazione del monossido di carbonio (tipicamente attraverso ossidazione preferenziale del CO su un catalizzatore a base di metalli nobili) prima di essere introdotte nella cella a combustibile. Il calore di reazione del processo di ossidazione parziale umida del metanolo può essere controllato modificando il contenuto relativo di ossigeno e acqua nella miscela di reazione. Un calore di reazione pari a zero, che è particolarmente conveniente per la progettazione di un processo efficiente di reforming del metanolo, corrisponde, a 570 K, alla seguente composizione della miscela di reazione:

$$4\ CH_3OH + 3\ H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2 \Rightarrow 4\ CO_2 + 11\ H_2 \qquad \Delta H^0_{570} \sim 0\ \text{kJ/mol}$$

Questa reazione viene generalmente indicata con il nome di reforming autotermico (ATR) del metanolo.

E' noto che la struttura della superficie dei catalizzatori a base di Cu e ZnO cambia sostanzialmente in dipendenza della composizione della miscela di reazione quando essi prendono parte al processo di sintesi del metanolo a partire da CO_2, CO e H_2. Le modificazioni strutturali della superficie del catalizzatore indotte dalla presenza della fase gas hanno una profonda influenza sulla sua attività catalitica e sulla sua stabilità in condizioni di reazione. Tuttavia, soltanto scarse informazioni sono disponibili in letteratura circa i cambiamenti che la superficie dei catalizzatori a base di Cu e ZnO subisce in presenza di miscele di reazione più ossidanti che nel caso della sintesi del metanolo. Lo scopo principale di questo lavoro consiste nello studio dei cambiamenti che l'esposizione di catalizzatori a base di Cu e ZnO a varie condizioni di reazione tipiche del reforming del metanolo induce sulla loro superficie. Inoltre, l'effetto di questi cambiamenti sull'attività catalitica nei confronti della produzione di idrogeno

sarà pure preso in considerazione. Per raggiungere questi obiettivi si è scelto lo studio di un catalizzatore industriale a base di Cu e ZnO, combinato con l'investigazione di un sistema modello. Un ulteriore obiettivo di questo lavoro è di verificare se il complesso comportamento dei catalizzatori a base di Cu e ZnO può essere riprodotto da un sistema modello, che si presta ad essere caratterizzato con tecniche tipiche della scienza delle superfici.

La prima parte di questo lavoro ha per oggetto la caratterizzazione di un catalizzatore commerciale a base di Cu e ZnO dopo un test catalitico di ATR del metanolo lungo 57 ore. Le tecniche di caratterizzazione utilizzate sono la spettroscopia di fotoemissione mediante raggi X (XPS), la diffrazione di raggi X (XRD) e la determinazione di profili di profondità mediante erosione ionica. Il test catalitico è stato effettuato in un impianto pilota con 200 g di catalizzatore a temperature fino a 610 K. XPS e XRD mostrano che le particelle di Cu nel catalizzatore dopo il test di reforming autotermico del metanolo sono formate da un nucleo metallico coperto da uno strato contenente Cu_2O e CuO. Lo spessore dello strato ossidato è maggiore di ~ 3 nm, come mostrato dall'assenza di un segnale XPS corrispondente a Cu metallico dopo il test catalitico. Il contenuto relativo di Cu(I) e Cu(II) sulla superficie del catalizzatore, ottenuto tramite XPS, dipende dalla posizione del catalizzatore nel letto catalitico. La quantità maggiore di Cu(II) è presente nel campione di catalizzatore estratto dal tratto iniziale del reattore, vicino alla posizione in cui una deviazione positiva della temperatura del letto catalitico ha luogo durante la reazione. I campioni di catalizzatore estratti dal letto catalitico più a valle presentano invece una concentrazione superficiale di Cu(II) più bassa. E' probabile che la diminuzione della concentrazione di Cu(II) lungo il reattore sia dovuta alla diminuzione della pressione parziale di ossigeno lungo il letto catalitico a seguito del progredire della reazione di ATR del metanolo. La formazione di Cu(II) è associata a una segregazione del Cu alla superficie del catalizzatore, come indicato da esperimenti di XPS e dai profili di profondità ottenuti mediante erosione ionica. Questo cambiamento della superficie del catalizzatore è probabilmente responsabile della perdita di attività catalitica osservata durante il test di ATR del metanolo.

Gli esperimenti di caratterizzazione discussi sopra sono stati effettuati dopo avere rimosso i campioni di catalizzatore dal reattore e averli conservati all'aria per circa un mese. Un campione del catalizzatore a base di Cu e ZnO è stato esposto all'aria dopo essere stato ridotto con idrogeno, in modo da potere determinare tramite XPS lo stato

di ossidazione del Cu nel catalizzatore in funzione della durata dell'esposizione all'aria. I risultati di questo esperimento indicano che l'ossidazione del Cu a Cu(I) è significativa già dopo sole 25 ore di esposizione del catalizzatore ridotto all'aria. La formazione di Cu(II) è invece molto più lenta e meno del 15% di tutto il Cu presente sulla superficie del catalizzatore è sotto forma di Cu(II) dopo tre settimane di esposizione all'aria del catalizzatore ridotto. Il fatto che l'ossidazione del Cu a Cu(II) da parte dell'aria sia così lenta indica che la diversità delle concentrazioni di Cu(II) osservate nei campioni di catalizzatore dopo il test di ATR del metanolo a secondo della loro posizione nel letto catalitico è rappresentativa della composizione della superficie del catalizzatore in condizioni di reazione e non è dovuta alla successiva esposizione dei campioni all'aria. D'altro canto, la rapidità dell'ossidazione del Cu a Cu(I) implica che la quantità relativa di Cu metallico e Cu(I) presenti sulla superficie del catalizzatore a base di Cu e ZnO viene modificata radicalmente dall'esposizione all'aria successiva al test catalitico.

Allo scopo di eliminare questo problema, nella seconda parte di questo lavoro dei test catalitici di reforming del metanolo sono stati condotti sullo stesso catalizzatore a base di Cu e ZnO in un reattore ad alta pressione integrato nel sistema analitico. L'influenza della temperatura, della pressione parziale di ossigeno e della presenza di acqua nella miscela di reazione sulle caratteristiche strutturali della superficie del catalizzatore sono state investigate tramite XPS e desorbimento a temperatura programmata (TPD). Inoltre, l'attività catalitica nei confronti della produzione di idrogeno è stata determinata durante i vari test catalitici, in modo da correlarla con i cambiamenti strutturali osservati. Questi esperimenti mostrano che lo stato d'ossidazione del Cu nel catalizzatore dipende dalla composizione della miscela di reazione e dalla temperatura. In assenza d'acqua Cu(I) è la specie predominante nel caso di un rapporto molare O_2/CH_3OH pari a 0.42 nella miscela di reazione, mentre a temperature più alte, per la stessa composizione della fase gas, il Cu rimane allo stato metallico. Questa variazione dello stato di ossidazione del Cu con la temperatura di reazione è probabilmente dovuta alla diversa dipendenza dalla temperatura di due processi concorrenti: l'ossidazione del Cu da parte dell'ossigeno e la riduzione del Cu(I) ad opera del metanolo. La presenza di acqua nella miscela di reazione aumenta il potenziale d'ossidazione della fase gas e la formazione di Cu(II) viene osservata a temperature minori di 485 K e rapporti molari $O_2/CH_3OH_{exc} \geq 0.42$ in condizioni di

ossidazione parziale umida del metanolo. La fase contenente Cu(II) formata in queste condizioni segrega alla superficie del catalizzatore, ricoprendo parzialmente le particelle di ZnO. Il catalizzatore a base di Cu e ZnO mostra una buona attività nei confronti della produzione di idrogeno in condizioni di reazione risultanti nella presenza di Cu metallico o Cu(I) sulla sua superficie. Invece la formazione di Cu(II) è associata con una pronunciatissima diminuzione dell'attività catalitica.

In assenza di acqua nella miscela di reazione, la concentrazione superficiale di Cu misurata mediante XPS diminuisce per temperature di reazione ≥ 530 K, probabilmente a causa di un'incapsulamento delle particelle di Cu alla superficie del catalizzatore da parte di ZnO. Questo cambiamento della superficie del catalizzatore ha luogo soltanto quando metanolo e ossigeno sono entrambi presenti nella miscela di reazione e il Cu nel catalizzatore è allo stato metallico. Possibili meccanismi della migrazione di ZnO sulla superficie delle particelle di Cu vengono discussi in questo lavoro. La perdita di area superficiale di Cu causata da questa modificazione della superficie del catalizzatore ne diminuisce significativamente l'attività catalitica e rappresenta un importante meccanismo di disattivazione per questo tipo di catalizzatori. La migrazione di ZnO sulla superficie delle particelle di Cu è soppressa dalla presenza di acqua nella miscela di reazione, probabilmente a causa della stabilizzazione della superficie del Cu dovuta all'adsorbimento di molecole d'acqua. La superficie del catalizzatore dopo ATR del metanolo a 510 K contiene sia Cu(I) che Cu(II), in accordo con i risultati degli esperimenti di caratterizzazione ex-situ condotti dopo il test di ATR del metanolo nell'impianto pilota.

Specie metossi e formiato adsorbite sulla superficie di ZnO del catalizzatore sono state identificate mediante XPS e TPD dopo l'effettuazione dei test catalitici di reforming del metanolo. La presenza di ossigeno nella miscela di reazione promuove la formazione di specie formiato adsorbite sulla superficie di ZnO e tale effetto di promozione risulta più marcato per il catalizzatore a base di Cu e ZnO che per ZnO puro. Ciò indica che un ruolo essenziale del Cu nei catalizzatori a base di Cu e ZnO potrebbe essere quello di fornire atomi di ossigeno per l'ossidazione di specie metossi di superficie a specie formiato. E' anche possibile che la stabilizzazione di specie formiato bidentate all'interfaccia tra Cu e ZnO sia coinvolta nella più abbondante formazione di specie formiato in presenza di Cu. La presenza d'acqua nella miscela di reazione provoca una diminuzione della quantità di specie metossi adsorbite sulla

superficie di ZnO, probabilmente a causa di una competizione tra le molecole d'acqua e di metanolo per gli stessi siti sulla superficie.

Nella terza parte di questo lavoro lo studio di catalizzatori modello a base di Cu e ZnO è stato intrapreso, allo scopo di ottenere informazioni più dettagliate circa i cambiamenti della superficie dei catalizzatori a base di Cu e ZnO in seguito al reforming del metanolo. Il sistema modello prescelto consiste di uno strato di ZnO spesso ~ 100 nm depositato su Si(100), su cui vari quantitativi di Cu vengono evaporati. Il substrato di ZnO/Si viene preparato mediante la tecnica di "magnetron sputtering" reattivo a corrente continua utilizzando un target di Zn in un'atmosfera contenente ossigeno ed argon. Il substrato di ZnO/Si viene poi introdotto in vuoto ultra-alto e la sua superficie viene pulita per mezzo di cicli ripetuti di erosione ionica e ricottura a 670 K. Microscopia a forza atomica (AFM), ellissometria spettrale (SE) e la determinazione di profili di profondità mediante erosione ionica sono state applicate alla caratterizzazione dei catalizzatori modello. L'applicazione di queste potenti tecniche di caratterizzazione a catalizzatori eterogenei d'uso industriale è preclusa dall'alta ruvidità e dall'eterogeneità delle loro superfici.

L'analisi XRD del substrato di ZnO/Si mostra che lo ZnO presenta la struttura cristallina della wurtzite con un forte orientamento preferenziale della superficie lungo il piano (0001). Le investigazioni mediante AFM indicano che la superficie del substrato di ZnO/Si presenta strutture granulari di dimensione laterale pari a ~ 45 nm con una ruvidità media di 0.6 ± 0.1 nm.

La crescita dello strato di Cu formato sulla superficie di ZnO mediante evaporazione di Cu metallico in condizioni di vuoto ultra-alto è stata studiata combinando XPS, AFM e SE. Il Cu cresce sulla superficie del substrato di ZnO/Si con formazione di isole bidimensionali fino al raggiungimento di un grado di ricoprimento pari a ~ 0.7 ML. Deposizione di Cu oltre questo grado di ricoprimento critico risulta nella formazione di isole tridimensionali di Cu, mentre la superficie libera di ZnO viene ricoperta solo con grande lentezza. Un modo di crescita simile è stato riportato precedentemente in letteratura a proposito della crescita di uno strato di Cu su superfici monocristalline di ZnO.

I catalizzatori modello di tipo Cu/ZnO/Si sono stati esposti a varie condizioni di reforming del metanolo ad una temperatura di 550 K e una pressione totale di 1.5 bar nel reattore ad alta pressione integrato nel sistema a vuoto ultra-alto. Similmente a quanto osservato per il catalizzatore commerciale a base di Cu e ZnO, in assenza

d'acqua nella miscela di reazione l'esposizione dei catalizzatori modello a condizioni di reforming del metanolo causa l'ossidazione del Cu a Cu(I) se la pressione parziale di ossigeno supera un certo valore soglia. Questo valore soglia dipende dallo spessore delle isole di Cu, con le isole sottili che risultano più resistenti all'ossidazione rispetto alle isole più spesse. Ciò è probabilmente causato da un effetto stabilizzante che l'interazione tra le isole di Cu e lo ZnO esercita con maggiore forza su isole di Cu sottili. Una pressione parziale di ossigeno minore è sufficiente ad ossidare il Cu a Cu(I) se la miscela di reazione contiene anche acqua. Ciò indica che l'acqua contribuisce ad aumentare il potenziale d'ossidazione della fase gas, in accordo con quanto osservato nel caso del catalizzatore commerciale a base di Cu e ZnO. Ossidazione ulteriore del Cu a Cu(II) ha luogo durante l'esposizione di catalizzatori modello contenenti piccole quantità di Cu a condizioni di ossidazione parziale umida del metanolo con rapporti molari $O_2/CH_3OH_{exc} \geq 0.42$.

L'esposizione dei catalizzatori modello a condizioni di reforming del metanolo in assenza di acqua dà luogo alla migrazione di parte dello ZnO sulla superficie delle isole di Cu. Questa modificazione della superficie del catalizzatore modello ha luogo solo se il Cu è allo stato metallico e la miscela di reazione contiene ossigeno, cioè nelle stesse condizioni per cui la migrazione dello ZnO sulla superficie delle particelle di Cu viene osservata nel caso del catalizzatore commerciale a base di Cu e ZnO. Lo spessore dello strato di ZnO formatosi sulle isole di Cu dei catalizzatori modello nelle condizioni suddette può essere stimata sulla base dei dati di AFM e dai profili di profondità ottenuti mediante erosione ionica.

I dati di XPS e AFM mostrano che le isole di Cu sulla superficie dei catalizzatori modello di tipo Cu/ZnO/Si sono soggette ad agglomerazione durante tutti i trattamenti ad alta pressione eseguiti. Ciò comporta un riarrangiamento dello strato di Cu sulla superficie del substrato con una diminuzione del numero di isole ed un aumento della loro dimensione laterale e del loro spessore. Il grado di agglomerazione delle isole di Cu dipende dalle condizioni di reforming del metanolo applicate e dallo stato di ossidazione del Cu durante la reazione. Per esempio, la formazione di Cu(I) durante il reforming del metanolo in assenza di acqua è associata ad una minore agglomerazione delle isole di Cu, mentre la formazione di Cu(I) in condizioni di ossidazione parziale umida del metanolo promuove il processo di agglomerazione. L'effetto di promozione che l'acqua esercita nei confronti dell'agglomerazione delle isole di Cu viene

osservato anche in presenza di Cu allo stato metallico. La presenza di Cu(II) sulla superficie dei catalizzatori modello dà invece luogo soltanto ad una modesta agglomerazione delle isole di Cu sulla superficie del substrato di ZnO/Si. Ciò corrisponde al forte aumento dell'area superficiale di Cu osservato in presenza di Cu(II) durante l'esposizione del catalizzatore commerciale a base di Cu e ZnO a condizioni di ossidazione parziale umida del metanolo.

Gruppi formiato e metossi adsorbiti sulla superficie di ZnO e gruppi metossi adsorbiti su superfici contenenti Cu(I) sono stati identificati per mezzo dei dati XPS dopo l'esposizione dei catalizzatori modello a diverse condizioni di reforming del metanolo. La quantità di formiato adsorbito sulla superficie di ZnO aumenta drasticamente in presenza di ossigeno nella miscela di reazione, similmente a quanto osservato per il catalizzatore commerciale a base di Cu e ZnO. Una quantità relativa maggiore di specie formiato adsorbite sulla superficie di ZnO viene osservata per i catalizzatori modello del tipo Cu/ZnO/Si che nel caso del substrato privo di Cu, confermando l'esistenza di un effetto sinergico tra il Cu e lo ZnO. La presenza di acqua nella miscela di reazione durante il reforming del metanolo dà luogo al suo adsorbimento sulla superficie di ZnO e ad una diminuzione della quantità di specie metossi e formiato adsorbite.

Questo lavoro dimostra che i cambiamenti della superficie dei catalizzatori commerciali a base di Cu e ZnO durante il reforming del metanolo vengono riprodotti da catalizzatori modello a bassa area superficiale del tipo Cu/ZnO/Si. La caratterizzazione combinata del sistema commerciale e del sistema modello fornisce informazioni preziose per la progettazione razionale di catalizzatori con migliori prestazioni.