



Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  [http://cat.creativecommons.org/?page\\_id=184](http://cat.creativecommons.org/?page_id=184)

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

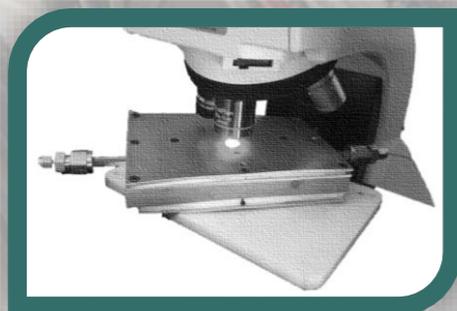
**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

## RESUMEN

La presente tesis doctoral se engloba dentro del campo de la catálisis heterogénea. El diseño y la optimización de catalizadores altamente selectivos requiere de un conocimiento preciso del mecanismo de reacción y de la naturaleza de los centros activos que intervienen en cada una de las etapas de reacción.

Es por ello por lo que en la presente tesis doctoral, se ha profundizado en el estudio de varios catalizadores basados en cobre en condiciones de reformado y oxidación de metanol con el objetivo de elucidar la naturaleza de los centros y el estado del catalizador en condiciones de reacción.

Para ello, se han empleado técnicas espectroscópicas in situ tanto a nivel de laboratorio como a nivel sincrotrón, tales como, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en condiciones moderadas de reacción (APXPS), Infrarrojo (IR) y Raman, en combinación con el análisis de los productos de reacción mediante espectrometría de masas (MS).



2020

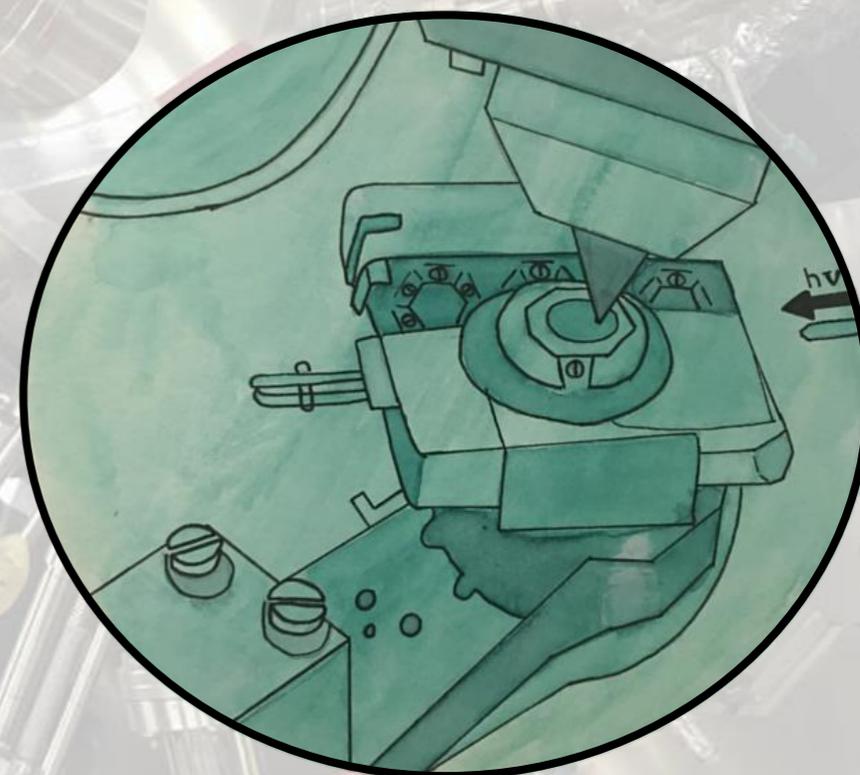
DANIEL RUANO SÁNCHEZ

Tesis Doctoral



## CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN COBRE EN CONDICIONES DE REACCIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS IN SITU

Tesis Doctoral



Daniel Ruano Sánchez  
Bellaterra, 2020



# CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN COBRE EN CONDICIONES DE REACCIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS IN SITU

Memoria para optar al grado de doctor en *Ciencia de materiales* por la  
Universitat Autònoma de Barcelona

**DANIEL RUANO SÁNCHEZ**

**Directoras:**

Dra. Virginia Pérez Dieste

*Sincrotrón ALBA*

Dra. Patricia Concepción Heydorn

*Instituto de Tecnología Química*

*Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(UPV-CSIC)*

**Tutor:**

Dr. Javier Rodríguez Viejo

*Universitat Autònoma de Barcelona*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UAB, 2020*





**Virginia Pérez Dieste**, Dra. en Física e investigadora en el sincrotrón ALBA y  
**Patricia Concepción Heydorn**, Dra. en Químicas e investigadora del CSIC,

**CERTIFICAN:**

Que la presente memoria titulada ***CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN COBRE EN CONDICIONES DE REACCIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS IN SITU*** presentada por **D. Daniel Ruano Sánchez**, ha sido realizada bajo su dirección tanto en el sincrotrón ALBA como en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

Para que así conste, firmamos el presente certificado en Bellaterra, a 21 de Noviembre de 2020.

Fdo.: Virginia Pérez Dieste

Fdo.: Patricia Concepción Heydorn



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradecer al sincrotrón ALBA y al ITQ esta oportunidad única. Gracias, Virginia y Patricia, por la oportunidad que me habéis brindado de progresar como científico en dos instituciones magníficas que me han aportado conocimientos totalmente diferentes, pero complementarios. Gracias por toda vuestra dedicación y esfuerzo. Agradecer también al proyecto europeo “MATching zeolite SYNthesis with CATality activity” y al convenio de colaboración llevado a cabo por ALBA e ITQ, pues sin ellos, la realización de la presente tesis doctoral no hubiera sido posible. Agradecer a Javier, tutor académico, toda su ayuda.

Agradecer a todos los técnicos del ITQ, sobre todo a José Miguel (IR), Adelina (Raman), Dolo (XPS), José Luis (XRD), Marisol (área BET), Fany y Chusa (ICP-masas), por cada una de las muestras medidas, sin vosotros, la investigación no sería posible, sois una parte muy importante.

Al grupo del almuerzo, por acogerme de nuevo después de cada una de mis idas y venidas, a los Patricios, Claudia, Borja, Silvia, Edy, etc. Agradecer a los Patricios todos los momentos que hemos pasado juntos, porque gracias a vosotros este camino ha sido más fácil y llevadero. Beatriz, no tengo palabras para agradecerte todo lo que has sido y serás para mí porque has sido hermana, madre, amiga, secretaria y banquera. Te debo mucho, todos nuestros debates me han ayudado a progresar como persona y todos nuestros momentazos me han aportado muchísima felicidad, nuestros paseos por Valencia, nuestros Scape Room (aunque no tenía la pulsera de la liga). No me olvidaré tampoco de que me acogiste en tu casa cuando más lo necesitaba, es muy bonito y sabes que yo también lo hubiera hecho por ti, jamás podré agradecerte todo lo que has hecho por mí, he ganado un tesoro contigo. Fany, gracias por todo, por acogerme y cuidarme en casa, por preocuparte por mí, por las risas, porque de repente sucede algo, nos miramos y sabemos por qué nos reímos, porque sin ti, mi estancia en el ITQ no hubiera sido

igual, entraste la última, pero pisando muy fuerte en mi corazón. A Saray, cuando llegué me acogiste, me protegiste, me ayudaste cuando estaba perdido, cuando tenía ganas de llorar, mis comienzos no fueron fáciles, tú y yo mejor que nadie sabemos de lo que hablamos. Gracias por todas esas conversaciones maravillosas. Al lobo, Jorge, gracias por acogerme en tu casa. Contigo he aprendido mucha química y me has hecho reír muchísimo. Gracias por todas esas noches de beamtimes, que no han sido pocas, que hemos pasado juntos. José Miguel gracias por enseñarme lo complicado que es hacer pellet para IR, por tirar juntos mi primer petardo (jamás lo olvidaré), por invitarme a tu casa, por ser como tú eres, alegre y feliz.

Agradecer a todos mis compañeros de ALBA todos los momentos vividos allí, en especial, a Ania. No habrá vidas suficientes para agradecerte todo lo que has hecho por mí a nivel personal y a nivel científico. Vales un montón y llegarás a donde te propongas, no he visto persona más inteligente que tú. Gracias por todos nuestros almuerzos, comidas, meriendas, reparaciones del evaporador y de mi coche, nuestras risas, cenas, nuestro IKEA, siempre serás mi reina. Gracias de corazón. No puedo olvidarme de mencionar al resto doctorandos de ALBA, a Nerea, Isidro y Albert. Mencionar también a Laia y a Anabel. Gracias por todas esas comidas, almuerzos y conversaciones tanto científicas como personales.

Ahora toca empezar a agradecer a gente externa a la tesis pero que sin su apoyo esto no hubiera sido posible. Comienzo con cada una de las profesoras que contribuyeron a que me gustase la ciencia en general, pero sobre todo la física y la química. Gracias a las profesoras del colegio San José (María José, Virginia y Asunción) por su dedicación y esfuerzo, fueron profesoras realmente maravillosas. Gracias también a María Jesús del Instituto Valdecás, aún recuerdo sus clases de formulación tan motivadoras.

Continuo con Yolanda, amiga y mi profesora favorita. Eres una persona muy especial para mí y me has enseñado durante el último año muchísimas cosas que me han hecho crecer como persona. Ahora aplico técnicas asertivas, me

desenvuelvo mejor, no soy tan tímido en grupos grandes y todo es gracias a ti. Gracias por confiar en mí, por confiar en que podré hacer todo lo que me proponga. Eres luz, nunca lo olvides. Continuo con mis chicas de Mindfulness, en especial a Alicia y a Lydia. Cada semana deseaba que llegara el sábado, era una ilusión poder veros y compartir cómo nos había ido la semana. Por más bocadillos de jamón y momentos juntos.

A mi mejor amigo Carlos, gracias por tanto estos 11 años, recuerdo aquella clase en segundo de carrera que vi esa canción en tu ipod, en ese momento supe que seríamos inseparables. Muchos momentos compartidos en estos años. Recuerdo aún esas galletas que hacíamos enormes, las rosquillas de Alcalá y algún bizcocho fallido también. Recuerdo nuestros viajes por Europa, los conciertos en primera fila, nuestras risas, nuestras ironías, etc. No sólo hemos estado juntos en los momentos buenos, también en los malos, por ejemplo, esas llamadas en ambos sentidos agobiados por nuestras tesis. Eternamente agradecido, AMIGO. A Paula, eres de ese tipo de persona extrovertida, carismática al que todo el mundo adora y sólo unos pocos tenemos el privilegio de poder compartir grandiosos momentos a tu lado. Porque eres reparadora, porque vales para un roto y para un descosido. Gracias a los dos por estar siempre ahí. Qué sigamos compartiendo viajes, cenas y risas. Sois muy grandes.

A Joël, gracias por estar siempre ahí, en lo bueno y en lo malo. Ya hace casi 3 años que nos conocemos. Eres una persona maravillosa y sin ti nada de esto hubiera sido posible. Gracias por tu amor incondicional, por dejarme ser quien soy, por animarme día tras día en la escritura de mi tesis. Somos muy diferentes pero únicos, nunca lo olvides. A tu hermana María, por diseñar una portada tan bonita, estoy seguro de que llegarás muy lejos y cumplirás tus sueños.

A mi familia. Dar las gracias a mi hermano Alberto, no solo eres hermano, también amigo. Con solo mirarnos ya sabemos lo que nos ronda por dentro. Gracias por esos Skype, memes, whatsapps, abrazos, bromas, risas y viajes. A mi madre Ana, por esas llamadas haciendo de despertador durante toda la tesis, por

todos esos whatsapps llenos de amor, de preocupación, de admiración, de enfado, etc. Porque una madre hace cualquier cosa por su hijo y tú has demostrado ser una madre coraje y modelo. Sin tus mensajes de fuerza y cariño seguramente hubiera tirado la toalla. A mi Padre, por esos Facetime, por esos bocadillos que me hacías cuando iba en el AVE, por ese jamón envasado al vacío, por esos mensajes de amor, cariño y preocupación. Porque, aunque no seas tan cariñoso como me gustaría, en el fondo me quieres mucho y lo sabes. A mi tía Sole, porque tú eres esa amiga que no he elegido. Desde que tengo uso de razón me quisiste como si fuera tu hijo, me cuidabas, me llevabas a la Warner, tú eres lo más bonito que recuerdo de mi infancia. Gracias por esas conversaciones desahogándonos, contándonos alegrías, riéndonos, etc. Al resto de la familia, Roberto, Martín, Milagros, Manola, Emilio, Conchi, Sandra, Patri, Arturo, Bea, Manu, Cris y Javi, gracias por esas llamadas, whatsapps, cervezas, aperitivos, comidas, cenas, roscones, etc. Que podamos seguir manteniendo vivas nuestras tradiciones.

*A mi hermano*

*A mis abuelos*



**“Research is what I’m doing when I don’t know what I’m doing”**

*Wernher von Braun*

**“Intelligence is the ability to adapt to change”**

*Stephen Hawking*

**“It is only through labor and painful effort, by grim energy and resolute courage, that we move on to better things”**

*Theodore Roosevelt*



## ÍNDICE

<b>Resumen/Resum/Summary .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Situación energética actual .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Hidrógeno como vector energético del futuro .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.1. Fuentes de producción de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.2. Almacenamiento y transporte de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.3. Portadores de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>16</b>
<b>1.3. Metanol como portador de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>17</b>
<b>1.3.1. Producción de metanol.....</b>	<b>17</b>
<b>1.3.2. Reformado de Metanol para la producción de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>18</b>
<i>1.3.2.1. Estudio de catalizadores.....</i>	<i>20</i>
1.3.2.1.1. Catalizadores basados en cobre.....	20
1.3.2.1.2. Catalizadores basados en los grupos 8-10 de la tabla periódica .....	23
<b>1.4. Formaldehído como portador de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>24</b>
<b>1.5. Desarrollo y optimización de catalizadores.....</b>	<b>26</b>
<b>1.6. Bibliografía.....</b>	<b>29</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>37</b>
<b>2.1. Estudio de catalizadores en condiciones de reformado de MeOH .....</b>	<b>40</b>
<b>2.1.1. Catalizadores basados Cu, Zn y Ga (Capítulo 4).....</b>	<b>40</b>
<b>2.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5).....</b>	<b>40</b>
<b>2.2. Estudio de un catalizador basado en Cu y CeO<sub>2</sub> en condiciones de MO y MD (Capítulo 6) .....</b>	<b>41</b>

<b>3. Técnicas y protocolo experimental .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1. Técnicas utilizadas .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....</b>	<b>45</b>
3.1.1.1. Descripción del proceso de fotoemisión: Modelo de tres pasos .....	45
3.1.1.2. Ecuación del efecto fotoeléctrico .....	48
3.1.1.3. Profundidad de análisis.....	49
3.1.1.4. Efectos de estado final en fotoemisión de niveles internos .....	50
3.1.1.5. Efectos de estado inicial en fotoemisión de niveles internos: desplazamiento químico .....	51
3.1.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en condiciones cercanas al ambiente (APXPS) .....	52
3.1.1.7. Estación APXPS (NAPP) en el sincrotrón ALBA.....	54
<b>3.1.2. Espectroscopia Infrarroja (IR) .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1.3. Espectroscopia Raman.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1.4. Espectrometría de Masas (MS) .....</b>	<b>64</b>
<b>3.2. Protocolo experimental.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2.1. Síntesis de los catalizadores empleados.....</b>	<b>67</b>
3.2.1.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4).....	67
3.2.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO <sub>2</sub> (Capítulo 5) .....	67
3.2.1.3. Catalizador CeCu (Capítulo 6) .....	68
<b>3.2.2. Técnicas de caracterización a escala de laboratorio .....</b>	<b>68</b>
3.2.2.1. Difracción de rayos X (XRD) .....	68
3.2.2.1.1. Cálculo del tamaño de cristal de los catalizadores a partir de la ecuación de Scherrer .....	69
3.2.2.2. Espectroscopia Raman .....	69
3.2.2.2.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4).....	70

3.2.2.2.2. Catalizadores de PdCu/ZrO <sub>2</sub> (Capítulo 5).....	70
3.2.2.3. <i>Espectroscopia infrarroja (IR)</i> .....	70
3.2.2.3.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4).....	71
3.2.2.3.2. Catalizadores basados en Pd,Cu y ZrO <sub>2</sub> (Capítulo 5).....	72
3.2.2.4. <i>XPS a escala de laboratorio</i> .....	72
3.2.2.4.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4).....	73
3.2.2.4.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO <sub>2</sub> (Capítulo 5).....	74
<b>3.2.3. Técnica de caracterización a nivel sincrotrón (APXPS) .....</b>	<b>75</b>
3.2.3.1. <i>Protocolo experimental APXPS</i> .....	75
3.2.3.1.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4).....	75
3.2.3.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO <sub>2</sub> (Capítulo 5).....	76
3.2.3.1.3. Catalizador CeCu (capítulo 6).....	77
3.2.3.2. <i>Ajustes de los espectros obtenidos</i> .....	78
3.2.3.2.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (capítulo 4) .....	79
3.2.3.2.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO <sub>2</sub> (capítulo 5) .....	80
3.2.3.2.3. Catalizador CeCu (capítulo 6).....	81
3.2.3.3. <i>Método de cuantificación en XPS</i> .....	83
3.2.3.3.1. Cálculo de la intensidad (I) .....	85
3.2.3.3.2. Cálculo de la longitud de atenuación de los electrones (IMFP)	85
.....	
3.2.3.3.3. Cálculo de la sección transversal de fotoionización ( $\sigma$ ).....	87
3.2.3.3.4. Función de transmisión .....	88
3.2.3.3.5. Cálculo del flujo de fotones .....	88
3.2.3.3.6. Valores del factor de sensibilidad (RSF) utilizados en el	
programa casaXPS para la cuantificación relativa entre elementos.....	88
3.2.3.3.7. Cálculo de la profundidad de análisis.....	90
3.2.3.4. <i>Cálculo de la presión de formaldehído a partir del análisis del</i>	
<i>RGA (Capítulo 6)</i> .....	91

<b>3.2.4. Estudios catalíticos .....</b>	<b>92</b>
3.2.4.1. <i>Estudios catalíticos MSR (Universidade do Porto)</i> .....	92
3.2.4.1.1 Catalizadores basados en Cu,Zn y Ga (Capítulo 4).....	92
3.2.4.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO <sub>2</sub> (Capítulo 5).....	92
3.2.4.2. <i>Estudios catalíticos (ITQ) llevados a cabo sobre el catalizador basado en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)</i> .....	93
3.2.4.2.1. MSR seguido por MS .....	93
3.2.4.2.2. MSR seguido por GC (modificación del pretratamiento) .....	93
3.2.4.2.3. Estudios catalíticos (pulsos alternos) seguidos por MS .....	94
<b>3.3. Bibliografía .....</b>	<b>94</b>
<b>4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones de reacción MSR.....</b>	<b>97</b>
<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>99</b>
<b>4.2. Consideraciones previas y objetivo del estudio.....</b>	<b>100</b>
<b>4.3. Estudios APXPS .....</b>	<b>103</b>
<b>4.3.1. Catalizador CuZnGa.....</b>	<b>103</b>
4.3.1.1. <i>Espectros APXPS de los niveles Zn2p<sub>3/2</sub>, Ga2p<sub>3/2</sub>, Cu2p y CuLVV</i> .....	103
4.3.1.2. <i>Espectros APXPS del nivel interno O1s</i> .....	107
4.3.1.3. <i>Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s)</i> .....	109
4.3.1.4. <i>Evolución de los productos de reacción (RGA)</i> .....	110
4.3.1.5. <i>Cuantificación relativa</i> .....	111
<b>4.3.2. Catalizador CuZnGa-OH.....</b>	<b>112</b>
4.3.2.1. <i>Espectros APXPS de los niveles Zn2p<sub>3/2</sub>, Ga2p<sub>3/2</sub>, Cu2p y CuLVV</i> .....	112
4.3.2.2. <i>Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s)</i> .....	114
4.3.2.3. <i>Evolución de los productos de reacción (RGA)</i> .....	115

4.3.2.4. Cuantificación relativa .....	116
<b>4.3.3. Catalizador comercial G66-MR .....</b>	<b>117</b>
4.3.3.1. Espectros APXPS de los niveles $Zn2p_{3/2}$ , $Cu2p$ y $CuLVV$ .....	117
4.3.3.2. Espectros de la fase gas (niveles internos $O1s$ y $Cl1s$ ) .....	119
4.3.3.3. Evolución de los productos de reacción (RGA).....	120
4.3.3.4. Cuantificación relativa .....	121
<b>4.4. Estudios XPS a escala laboratorio .....</b>	<b>121</b>
<b>4.4.1. Estudios XPS parando la reacción MSR a tiempos determinados .....</b>	<b>122</b>
<b>4.4.2. Estudios XPS tras pulsos consecutivos MeOH/H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>124</b>
4.4.2.1. Catalizador $CuZnGa$ .....	124
4.4.2.2. Catalizador $CuZnGa-OH$ .....	125
<b>4.5. Estudios IR .....</b>	<b>126</b>
<b>4.6. Estudios Raman .....</b>	<b>127</b>
<b>4.7. Estudios catalíticos seguidos por MS.....</b>	<b>129</b>
4.7.1. MSR a tiempo resuelto.....	129
4.7.2. Pulsos seguidos por MS.....	130
<b>4.8. Estudio de la influencia del pretratamiento de los catalizadores en MSR.....</b>	<b>132</b>
4.8.1. Estudio catalítico seguido por cromatografía de gases .....	132
<b>4.9. Conclusiones.....</b>	<b>133</b>
<b>4.10. Bibliografía.....</b>	<b>134</b>
<b>5. Influencia de la estructura cristalina del soporte <math>ZrO_2</math> en catalizadores basados en Cu y Pd bajo condiciones de reacción MSR.....</b>	<b>139</b>
<b>5.1. Introducción.....</b>	<b>141</b>

<b>5.2. Consideraciones previas y objetivo del estudio.....</b>	<b>143</b>
<b>5.2.1. Propiedades de los catalizadores (caracterización convencional) .....</b>	<b>143</b>
<b>5.2.2. Catálisis .....</b>	<b>145</b>
<b>5.3. Caracterización de los soportes .....</b>	<b>147</b>
<b>5.3.1. Raman .....</b>	<b>147</b>
<b>5.3.2. IR-CO .....</b>	<b>148</b>
<b>5.4. Caracterización de los catalizadores monometálicos .....</b>	<b>150</b>
<b>5.4.1. Experimentos XPS a escala de laboratorio .....</b>	<b>150</b>
<b>5.4.2. IR-CO .....</b>	<b>151</b>
<b>5.5. Caracterización de los catalizadores bimetálicos.....</b>	<b>155</b>
<b>5.5.1. Difracción de rayos X in situ .....</b>	<b>155</b>
<b>5.5.2. Raman .....</b>	<b>157</b>
<b>5.5.3. Experimentos XPS a escala de laboratorio .....</b>	<b>159</b>
<b>5.5.4. Estudios APXPS .....</b>	<b>162</b>
<b>5.5.4.1. Espectros de los niveles internos Pd3d+Zr3p.....</b>	<b>162</b>
<b>5.5.4.2. Espectros de los niveles Cu2p y CuLLV.....</b>	<b>165</b>
<b>5.5.4.3. Cuantificación relativa.....</b>	<b>167</b>
<b>5.5.4.4. Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s) .....</b>	<b>168</b>
<b>5.5.4.5. Evolución de los productos de reacción (RGA) .....</b>	<b>170</b>
<b>5.5.5. IR-CO .....</b>	<b>171</b>
<b>5.6. Conclusiones .....</b>	<b>174</b>
<b>5.7. Bibliografía .....</b>	<b>175</b>
<b>6. Estudio por APXPS de la oxidación de metanol en Cu/CeO<sub>2-x</sub>.....</b>	<b>179</b>

<b>6.1. Introducción .....</b>	<b>181</b>
<b>6.2. Caracterización previa .....</b>	<b>185</b>
<b>6.3. Estudio mediante APXPS de la oxidación de metanol variando la ratio de los reactivos .....</b>	<b>187</b>
<b>6.3.1. Estado de oxidación del Cu y del Ce en reducción y reacción.....</b>	<b>188</b>
<i>6.3.1.1. Análisis de los niveles Cu2p y Auger Cu LVV.....</i>	188
<i>6.3.1.2. Análisis del nivel Ce3d .....</i>	190
<b>6.3.2. Segregación de Cu y Ce en oxidación, reducción y reacción ..</b>	<b>195</b>
<b>6.3.3. Análisis de la fase gas (O1s y C1s) en condiciones de reacción .....</b>	<b>197</b>
<b>6.3.4. Análisis de los productos de reacción por espectrometría de masas.....</b>	<b>201</b>
<b>6.4. Estudios APXPS variando el pretratamiento del catalizador para la reacción MO 1:1 .....</b>	<b>207</b>
<b>6.4.1. Estado de oxidación del Cu y del Ce en reducción y reacción .....</b>	<b>207</b>
<i>6.4.1.1. Análisis de los niveles Cu2p y Auger CuLVV.....</i>	207
<i>6.4.1.2. Análisis del nivel Ce3d .....</i>	209
<b>6.4.2. Cuantificación relativa de Cu y Ce .....</b>	<b>210</b>
<b>6.4.3. Análisis de la fase gas (O1s y C1s) en condiciones de reacción .....</b>	<b>210</b>
<b>6.4.4. Análisis de los productos de reacción por espectrometría de masas.....</b>	<b>211</b>
<b>6.5. Discusión.....</b>	<b>213</b>
<b>6.6. Conclusiones.....</b>	<b>222</b>
<b>6.7. Bibliografía.....</b>	<b>222</b>

<b>7. Conclusiones .....</b>	<b>227</b>
<b>8. Anexos.....</b>	<b>233</b>
<b>8.1. ANEXO I: Publicaciones fruto de la tesis.....</b>	<b>235</b>
<b>8.2. ANEXO II: Listado de Figuras.....</b>	<b>237</b>
<b>8.3. ANEXO III: Listado de Tablas.....</b>	<b>244</b>
<b>8.4. ANEXO IV: Abreviaturas.....</b>	<b>249</b>

Resumen

---

Resum

---

Summary



## Resumen

Durante las últimas décadas el hidrógeno se ha postulado como un buen candidato para paliar la intermitencia de las energías renovables y poder así satisfacer la demanda energética actual en todo momento, pero su almacenamiento y manejo son difíciles y costosos. Por este motivo, en los últimos años se han estado investigando diversos procesos químicos que puedan convertir el H<sub>2</sub> in situ y cuyo uso sea compatible con la presente infraestructura de distribución del petróleo. Entre ellos, se han barajado el reformado, la oxidación parcial y la descomposición de hidrocarburos y alcoholes como el metano, metanol y etanol. El metanol es un buen candidato ya que presenta una alta relación H/C, es líquido a temperatura ambiente, facilitando su transporte, y no presenta enlaces C-C por lo que la temperatura de trabajo es menor que para otros alcoholes.

Tanto el reformado, como la oxidación parcial y la descomposición de metanol para la generación in situ de H<sub>2</sub> son procesos químicos que requieren catalizadores para acelerar la reacción, en concreto los más utilizados son los basados en cobre. El estudio en profundidad de los catalizadores en condiciones de reacción mediante técnicas espectroscópicas in-situ con resolución temporal y espectral es fundamental para obtener información sobre estados de oxidación, intermedios, posible reestructuración, los centros activos y cómo la naturaleza de los mismos condiciona la actividad catalítica del proceso.

En el Capítulo 4, se estudiaron catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua. El catalizador más activo presentó un comportamiento dinámico donde las especies de cobre más superficiales en reacción MSR permanecían en estado metálico, con densidad de carga positiva (Cu<sup>δ+</sup>) debido a la presencia de oxígeno en capas intermedias (OSS). Se demostró que la presencia de especies OSS aumenta la actividad catalítica y la producción de H<sub>2</sub>. Además, este comportamiento, parece estar promovido por una alta dispersión de cobre y por la presencia de sitios con defectos en superficie, en los que el agua puede activarse más fácilmente.

En el Capítulo 5, se analizaron catalizadores basados en Cu, Pd y ZrO<sub>2</sub> en condiciones de reacción MSR. Se ha demostrado que la estructura cristalina del soporte (monoclínica o cúbica) influye no sólo en la dispersión metálica si no también en la movilidad y reorganización de los centros activos bajo condiciones de reacción, repercutiendo considerablemente en la actividad catalítica. Además, se ha demostrado que una buena interacción entre Cu y Pd (aleación) es indispensable para optimizar la selectividad de la reacción MSR hacia una producción libre de CO.

En el Capítulo 6, se estudió un catalizador basado en Cu y soportado por CeO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación selectiva de metanol. El análisis por APXPS junto con la detección simultánea de los productos de reacción por espectrometría de masas, ha permitido correlacionar la distribución de productos con el estado de oxidación de las especies de cobre y cerio superficiales y con la ratio de presión de los reactivos en cada experimento. Se concluye que la formación formaldehído está favorecida en condiciones de deficiencia de oxígeno, encontrándose el cobre en estado metálico y el cerio parcialmente reducido. Además, se observa que en condiciones de reacción el cobre segrega hacia la superficie del catalizador.

En resumen, en la presente tesis se han combinado diferentes técnicas espectroscópicas in situ, con el fin de correlacionar la estructura de los catalizadores con los productos de reacción, trabajando sobre catalizadores reales con bastante complejidad en cuanto a centros activos. La combinación de diferentes espectroscopias ha permitido profundizar en el conocimiento de los centros activos de cada catalizador.

## Resum

Durant les últimes dècades, l'hidrogen ha postulat com un bon candidat per pal·liar la intermitència de les energies renovables i poder satisfer la demanda energètica actual en tot moment, però el seu emmagatzematge i manipulació són difícils i costosos. Per aquest motiu, en els últims anys s'ha estat investigant diversos processos químics que poden convertir el  $H_2$  in situ així com el seu ús compatible amb la present estructura de distribució del petroli. Entre aquests, s'ha dilucidat el reformat, l'oxidació parcial i la descomposició d'hidrocarburs i alcohols com el metà, metanol i etanol. El metanol és un bon candidat perquè presenta una alta relació H/C i, a més, a l'estar en estat líquid a temperatura ambient facilita el seu transporta i no presenta enllaços C-C el que suposa que la temperatura de treball resulta menor que altres alcohols.

Tant el reformat, com l'oxidació parcial i la descomposició de metanol per la producció in situ de  $H_2$  són processos químics que requereixen catalitzadors per accelerar la reacció, en concret, els més utilitzats són els basats a coure. L'estudi en profunditat dels catalitzadors en condicions de reacció mitjançant tècniques espectroscòpiques in situ amb resolució temporal i espectral és fonamental per obtenir informació dels diferents estats d'oxidació, intermedis, possible reestructuració, els centres actius i com la naturalesa dels mateixos condiciona l'activitat catalítica del procés.

En el Capítol 4, l'estudi va anar enfocat a estudiar els catalitzadors basats en Cu, Zn i Ga en la reacció de reformat de metanol amb vapor d'aigua. El catalitzador més actiu va presentar un comportament dinàmic on les espècies de coure més superficials en reacció MSR van romandre en estat metàl·lic, amb densitat de càrrega positiva ( $Cu^{\delta+}$ ) donada la presència d'oxigen en capes intermèdies (OSS). Aquest comportament sembla influenciat per una alta dispersió de coure i per la presència d'espais amb defectes en la superfície on l'aigua pot activar-se més fàcilment.

En el Capítol 5, es va analitzar catalitzadors basats en Cu, Pd i ZrO<sub>2</sub> en condicions de reacció MSR. S'ha demostrat que l'estructura cristal·lina del suport (monoclínica o cúbica) influeix no solament en la dispersió metàl·lica sinó també en la mobilitat i reorganització dels centres actius sota condicions de reacció, repercutint considerablement en l'activitat catalítica. A més, s'ha demostrat que una bona interacció entre Cu i Pd (aliatge) resulta indispensable per optimitzar la selectivitat de la reacció MSR cap a producció lliure de CO.

En el Capítol 6, es va estudiar específicament un catalitzador basat en Cu i suportat per CeO<sub>2</sub> en la reacció d'oxidació selectiva de metanol. L'anàlisi per APXPS conjuntament amb la detecció simultània dels productes de reacció per espectroscòpia de masses, ha permès correlacionar la distribució de productes amb l'estat d'oxidació de les espècies de coure i ceri superficial i amb la ràtio de pressió dels reactius en cada experiment. Es conclou que la formació de formaldehid es troba afavorida en condicions de deficiència d'oxigen, trobant-se el coure en un estat metàl·lic i el ceri parcialment reduït. A més, s'observa una segregació del coure cap a la superfície del catalitzador en condicions de reacció.

En resum, en la present tesi s'han combinat diferents tècniques espectroscòpiques in situ amb la finalitat de correlacionar les estructures dels catalitzadors amb els productes de reacció, treballant concretament en catalitzadors reals de bastant complexitat en relació amb centres actius. La combinació de diferents espectroscòpies ha permès aprofundir en el coneixement dels centres actius de cada catalitzador.

## Summary

Over the last few decades, hydrogen has been put forward as a solid candidate to alleviate the intermittence of renewable energies in order to satisfy the current energy demand at all times, but its storage and handling is difficult and generates high costs. For this reason, research has been carried out on various chemical processes in recent years that can convert  $H_2$  in situ and whose use could be compatible with the present oil distribution infrastructure. Among them, reforming, partial oxidation and decomposition of hydrocarbons and alcohols such as methane, methanol and ethanol have been considered. Methanol is a solid candidate since it has a high H/C ratio, it is liquid at room temperature, facilitating its transport, and has no C-C bonds so the working temperature is lower than for other alcohols.

Reforming as well as partial oxidation and methanol decomposition for in-situ  $H_2$  generation are chemical processes that require catalysts to accelerate the reaction, in particular those more frequently employed are copper-based. The in-depth study of catalysts in reaction conditions using in-situ spectroscopic techniques with temporal and spectral resolution is instrumental for obtaining information on oxidation states, intermediates, possible restructuring, the active centers and how the nature of these affects the catalytic activity of the process.

In Chapter 4, Cu, Zn and Ga based catalysts were studied in the methanol steam reforming reaction. The most active catalyst showed a dynamic behavior where the most superficial copper species in MSR reaction remained in metallic state, with positive charge density ( $Cu^{\delta+}$ ) due to the presence of oxygen in intermediate layers (OSS). It was shown that the presence of OSS species increases the catalytic activity and the production of  $H_2$ . Moreover, this behavior seems to be promoted by a high copper dispersion and by the presence of sites with defects in surface, where water can be more easily activated.

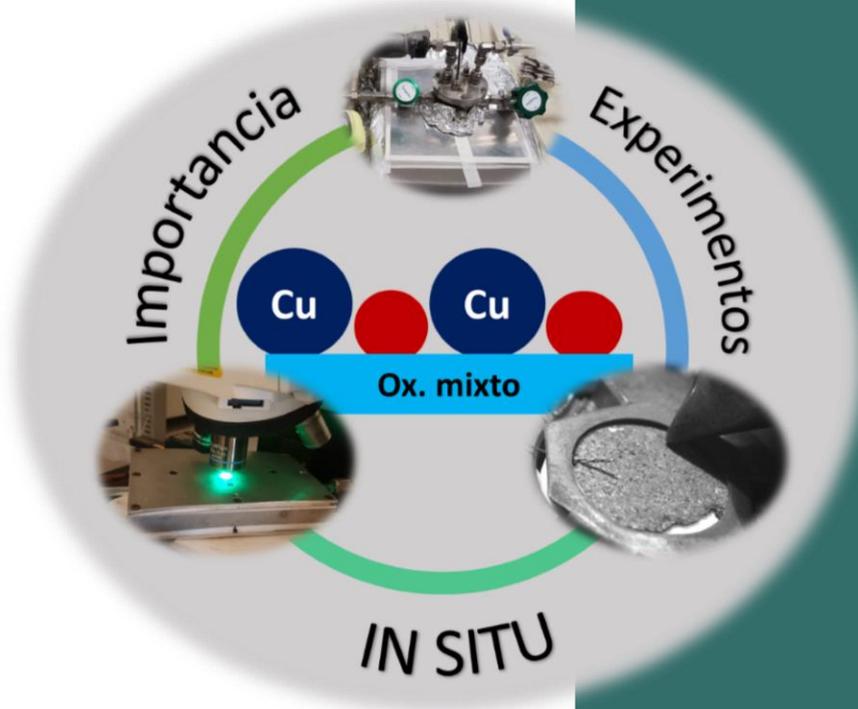
In Chapter 5, Cu, Pd and ZrO<sub>2</sub> based catalysts were analyzed under MSR reaction conditions. It has been shown that the crystalline structure of the support (monoclinic or cubic) influences not only the metal dispersion but also the mobility and reorganization of the active centers under reaction conditions, having a considerable impact on the catalytic activity. Furthermore, it has been shown that a good interaction between Cu and Pd (alloy) is essential to optimize the selectivity of the MSR reaction towards a CO-free production.

In Chapter 6, a Cu-based catalyst supported by CeO<sub>2</sub> was studied in the selective methanol oxidation reaction. The analysis by APXPS, together with the simultaneous detection of the reaction products by mass spectrometry, has allowed to correlate the distribution of products with the oxidation state of the superficial copper and cerium species and with the pressure ratio of the reagents in each experiment. It has been concluded that the formation of formaldehyde is favored in oxygen-deficient conditions, being copper in the metallic state and the cerium partially reduced. Furthermore, it is observed that under reaction conditions copper is segregated towards the surface of the catalyst.

In summary, in the present doctoral thesis different spectroscopic techniques have been combined in situ, in order to correlate the structure of the catalysts with the reaction products, working on real catalysts with a considerable complexity in terms of active centers. The combination of different spectroscopies has allowed a deeper knowledge of the active centers of each catalyst.

# 1

## Introducción





### 1.1. Situación energética actual

El actual modelo energético está basado en la utilización de combustibles fósiles para la generación de diversos tipos de energía y presenta problemas de insostenibilidad. La revolución industrial en el siglo XIX se basó en la utilización del carbón como recurso energético, sin embargo, desde el siglo XX y hasta la actualidad se puede decir que vivimos en la “época del petróleo”. El consumo tan alto de ciertos combustibles fósiles, como el petróleo, nos conduce en un plazo no muy lejano a dificultades en su disponibilidad debido al incremento de la demanda y a las limitaciones de las cantidades de extracción.

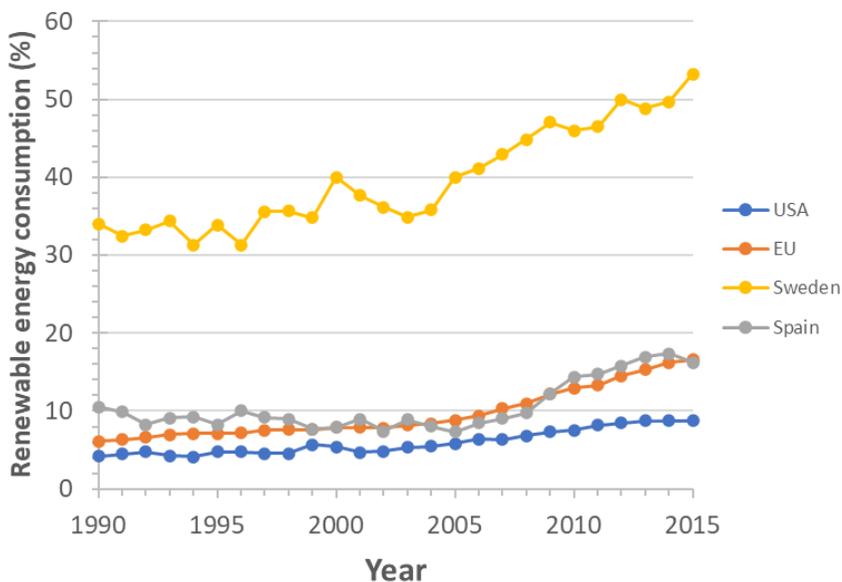
A la situación energética actual, es decir, la escasez de los combustibles fósiles, debido a la alta demanda, y a las limitaciones de la extracción, hay que sumar el impacto negativo de la utilización de los mismos sobre el medioambiente por el riesgo real de un cambio climático causado por la emisión de gases como óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y la destrucción de la capa de ozono (efecto invernadero).

En la década de los 70, las energías renovables (EERR) se presentaron como una alternativa a las energías tradicionales (combustibles fósiles), tanto por su disponibilidad presente y futura como por su menor impacto ambiental, a diferencia de los combustibles fósiles que necesitan millones de años para su formación y cuya contaminación es muy elevada [1].

El aprovechamiento de las energías renovables para responder a nuestras demandas energéticas es ya una realidad en numerosas regiones, sobre todo en el norte de Europa. Suecia encabeza la lista de países de la Unión Europea (UE) que más consume energías renovables en comparación con otros países de la UE, por ejemplo, España. Si se observa la Figura 1.1, se puede apreciar la gran evolución de Suecia durante las últimas 3 décadas, destacando que el 53.35 % de la energía que se consumió en 2015 provenía de la utilización de EERR, entre ellas, la energía hidráulica, utilización de bio-combustibles para dar calor y energía (cogeneración)

## 1. Introducción

y energía eólica. Mientras que, en España, el consumo de EERR en 2015 fue un 16.25 % del total [2].



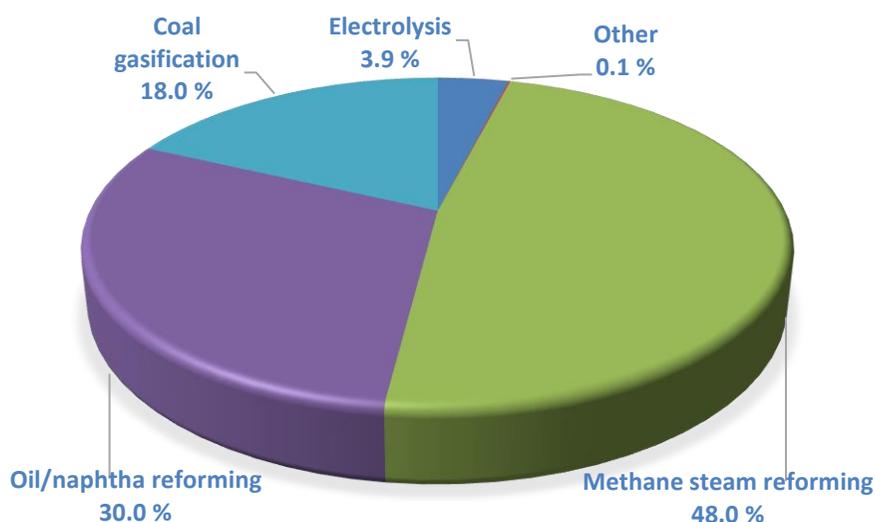
**Figura 1.1.** Porcentaje de consumo de EERR del consumo total de energía de 1990 a 2015 en Estados Unidos (azul), Unión Europea (naranja), Suecia (amarillo) y España (gris).

Sin embargo, las fuentes primarias de las energías renovables tienen carácter intermitente y no permiten satisfacer la demanda energética actual en todo momento, sólo en aquellos momentos en los que se disponga de esa fuente primaria de energía renovable. Por ejemplo, durante la noche no se puede abastecer una ciudad basándose en energía solar. Por ello, hace tiempo, surgió la necesidad de encontrar un vector energético limpio que pueda ser almacenado, que sea económico, con alta densidad energética y compatible con el medio ambiente. Durante los últimos años, el hidrógeno ( $H_2$ ) ha sido considerado como el vector energético del futuro, ya que podría mantener la capacidad de energía necesaria para satisfacer la economía actual y futura.

## 1.2. Hidrógeno como vector energético del futuro

### 1.2.1. Fuentes de producción de H<sub>2</sub>

Puesto que el hidrógeno no es una fuente de energía primaria, no se encuentra aislado en la naturaleza y es necesario obtenerlo a partir de otras materias primas llevando a cabo diferentes procesos de transformación. Como se observa en la Figura 1.2, los combustibles fósiles (carbón, metano y derivados del petróleo) constituyen la mayor fuente de materia prima actual para la generación de H<sub>2</sub>, sin embargo, son procesos con una alta concentración de gases nocivos emitidos al medioambiente. Una alternativa medioambientalmente más limpia es la electrolisis del agua.



**Figura 1.2.** Fuentes primarias de energía para la producción de hidrógeno [3].

El reformado de metano con vapor de agua es el método más empleado para la producción de H<sub>2</sub>. El metano está ampliamente disponible, tiene infraestructuras de distribución y presenta alta relación H/C. En la reacción de reformado, el metano reacciona con vapor en presencia de un catalizador metálico, generalmente basado en níquel [3,4]. H<sub>2</sub> y CO son generados a altas temperaturas

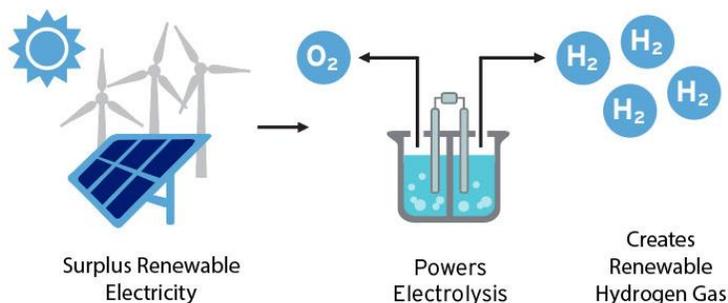
## 1. Introducción

---

(>500 °C) seguido de una unidad adicional para convertir el CO a CO<sub>2</sub> mediante la reacción “water-gas shift” (WGS) [3,5]. El gas natural, cuyo principal componente es el metano, es un combustible fósil que presentará problemas de disponibilidad lo cual hará que se vaya encareciendo el proceso. Otros hidrocarburos y alcoholes también pueden ser utilizados para la producción de H<sub>2</sub> mediante procesos de reformado de vapor, oxidación parcial y reformado autotérmico.

El carbón es el combustible fósil del cual tenemos más reservas, pero su combustión presenta muchas desventajas medioambientales como, por ejemplo, la emisión de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de dióxido de sulfuro (SO<sub>2</sub>). Otro proceso de producción de H<sub>2</sub> a partir de carbón sería la gasificación del mismo [6,7], en el que el carbón se expone a vapor de agua y a una corriente de O<sub>2</sub>/aire a altas presiones y temperaturas, generando como productos CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. El CO normalmente se transforma en CO<sub>2</sub> en una unidad auxiliar de WGS. Debido a la alta concentración de carbono, las emisiones de CO<sub>2</sub> tras este proceso son muy altas, lo que tiene importantes problemas medioambientales.

Como se ha mencionado anteriormente, el 3.9 % de la producción mundial de H<sub>2</sub> viene dada mediante el proceso de electrolisis [8], un proceso caro pero limpio, en el que se utiliza electricidad para dividir moléculas de agua en O<sub>2</sub> (en el ánodo) y en H<sub>2</sub> (en el cátodo). La producción de H<sub>2</sub> por electrolisis del agua puede resultar una tecnología muy limpia cuyo precio depende de la procedencia de la energía eléctrica empleada en el proceso. Una opción muy recomendable es el uso de EERR, siendo la energía eólica la más prometedora con la que se podría generar electricidad mediante turbinas eólicas y emplearla en la producción de H<sub>2</sub> [9] como se indica en la Figura 1.3 [10].



**Figura 1.3.** Representación del uso de electricidad proveniente de fuentes de energía renovables para la producción de hidrógeno mediante electrolisis del agua [10].

### 1.2.2. Almacenamiento y transporte de $H_2$

Tras la producción de  $H_2$ , éste tiene que ser transferido hasta el consumidor final o hasta su aplicación. El  $H_2$ , a diferencia de los combustibles líquidos, presenta una baja densidad y por tanto requiere condiciones especiales de almacenamiento. El  $H_2$  puede ser almacenado de diferentes maneras: en forma de gas, licuado o en materiales sólidos [11–13].

En forma gaseosa, el  $H_2$  debe ser comprimido a 700 bares. La energía requerida para almacenarlo comprimiéndolo es aproximadamente un 22 % de su energía interna [14]. En estado líquido, el  $H_2$  es más compacto que en la fase gas, pudiendo ser almacenado en pequeños recipientes. El  $H_2$  es sometido a temperaturas criogénicas que requieren el gasto de una cantidad alta de energía ya que alrededor de un 30 % de la energía contenida es gastada en el proceso de licuefacción [11]. Otro aspecto importante que se debe tener en cuenta son las pérdidas de  $H_2$  por la aparición de pequeñas fugas.

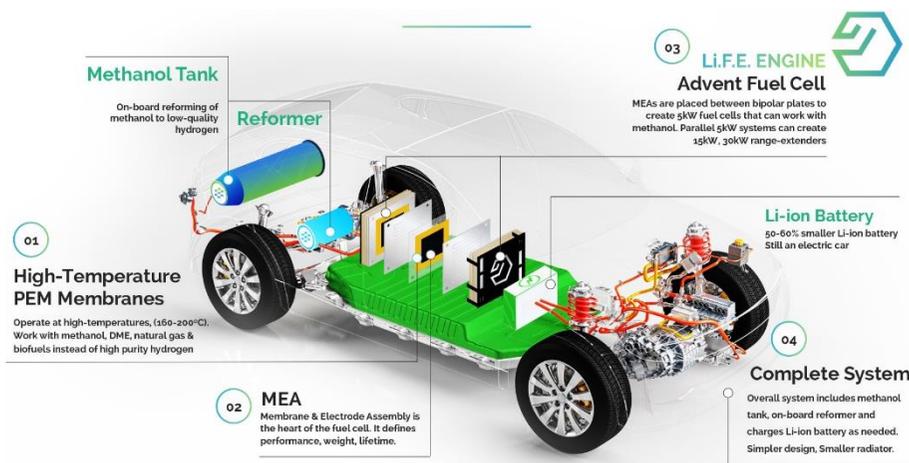
El uso de hidruros orgánicos para el almacenamiento de  $H_2$  también es posible. Se basa en la deshidrogenación de los hidruros, por ejemplo, ciclohexano, metilciclohexano y decahidronaftaleno. Pueden almacenar en torno a un 6-8 % en peso [15] y la reacción de deshidrogenación ocurre a temperaturas entre 210-350 °C mediante el uso de catalizadores de Pt [15,16]. Otra manera de almacenar  $H_2$  es

utilizando hidruros químicos como  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  pudiendo almacenar alrededor de un 18, 11 y un 17 % en peso, respectivamente [11,17]. La ventaja de estos últimos es que se pueden almacenar en tanques convencionales pero el proceso es lento y requiere regeneración de los hidruros siendo un proceso caro e ineficiente. Los hidruros metálicos, por ejemplo, los basados en Mg-Ni o La-Ni, también pueden ser utilizados para el almacenamiento de  $\text{H}_2$  [13,15,18]. Se suministra  $\text{H}_2$  al recipiente que forma un hidruro en una reacción exotérmica por lo que la extracción del  $\text{H}_2$  a posteriori es un proceso endotérmico que requiere un aporte de calor [17]. El principal inconveniente de este tipo de almacenamiento es que al tratarse de hidruros metálicos y al necesitar una gran cantidad de éstos, los tanques son muy pesados a la hora de transportarlos.

### 1.2.3. Portadores de $\text{H}_2$

Como ya se ha podido observar en el apartado anterior, el problema principal del  $\text{H}_2$  es que su almacenamiento y su manejo son difíciles y costosos. Además, actualmente no existe una red de distribución de  $\text{H}_2$  o hidrogeneras. Es por este motivo por el cual, en los últimos años se han estado investigando diversos procesos químicos que puedan convertir in situ  $\text{H}_2$  y que la utilización de éstos sea compatible con la presente infraestructura de distribución del petróleo. Esta técnica de producción de  $\text{H}_2$  in situ parece ser muy factible para el sector transporte (Figura 1.4) mediante el uso de pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) [19]. Los procesadores de fuel más comunes están basados en el reformado de hidrocarburos y alcoholes, aunque otras reacciones también utilizadas serían la oxidación parcial, la descomposición y la gasificación. En este sentido, durante los últimos años diversos combustibles como el metano ( $\text{CH}_4$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) o el éter dimetílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) han sido investigados para la producción in situ de  $\text{H}_2$  [20–24]. Hay que tener en cuenta que los combustibles líquidos como el metanol y el etanol son fáciles de almacenar y transportar. Otro aspecto que se debe tener en cuenta entre los mencionados anteriormente es la temperatura a la cual tiene lugar el reformado. El reformado de

metano se lleva a cabo por encima de 500 °C [3,5], el reformado de etanol a una temperatura de 400 °C [25] y el reformado de metanol entre 180-300 °C [26]. Aunque el metanol es tóxico, el reformado de metanol ha sido ampliamente estudiado en los últimos años con buenos resultados a bajas temperaturas de reformado [27,28]. Por otro lado, el éter dimetílico no es tóxico, pero aún hay pocos estudios, quedando mucho por investigar para desarrollar catalizadores eficientes.



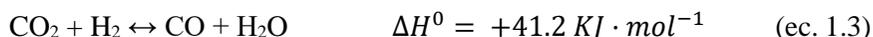
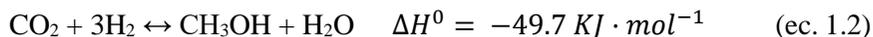
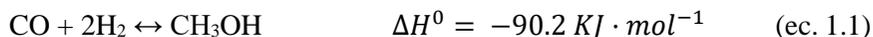
**Figura 1.4.** Esquema del funcionamiento de un vehículo eléctrico basado en la generación in situ de hidrógeno a partir de metanol (en un reformador), y su posterior utilización en una pila de combustible PEM para proporcionar electricidad al motor [29].

## 1.3. Metanol como portador de H<sub>2</sub>

### 1.3.1. Producción de metanol

El metanol (MeOH) es un alcohol incoloro utilizado en la producción de productos químicos como el formaldehído (CH<sub>2</sub>O) y el ácido acético (CH<sub>2</sub>COOH). Antiguamente, entre 1800 y 1920, el MeOH era producido mediante la destilación de madera [30,31]. Con el tiempo, se descubrió un proceso más eficiente que reemplazó a la destilación. Este proceso está basado en una mezcla de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. La producción de MeOH a partir de gas de síntesis se resume en las siguientes ecuaciones [32]:

## 1. Introducción



El gas de síntesis puede ser obtenido utilizando diferentes fuentes, como el gas natural, petróleo, carbón o crudo pesado.

El MeOH también puede producirse de una manera más limpia, aunque estos procesos son más caros y menos eficientes, a través del reformado de bioetanol, biodiesel o biogás (Figura 1.5) procedentes de la fermentación, esterificación o digestión, respectivamente, de biomasa y bioresiduos [33].

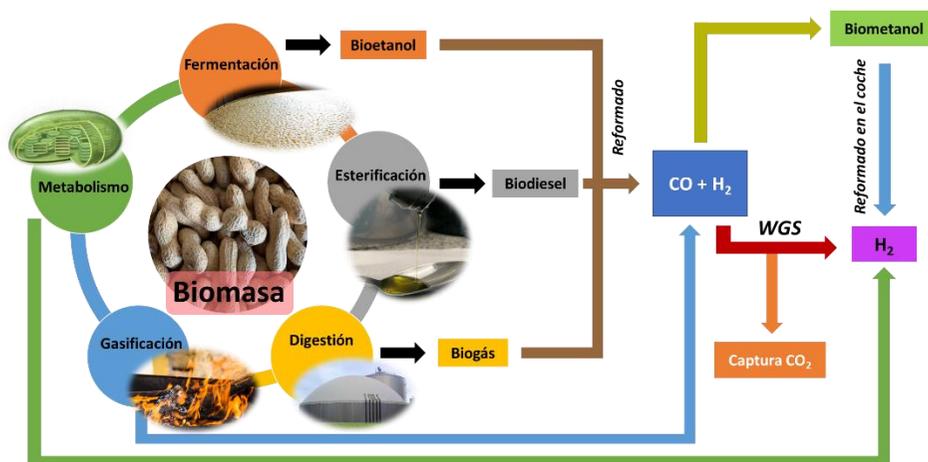


Figura 1.5. Esquema de la producción de biometanol e hidrógeno a partir de biomasa.

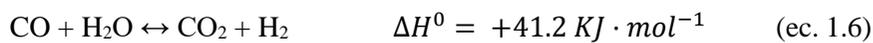
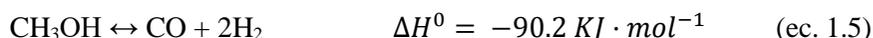
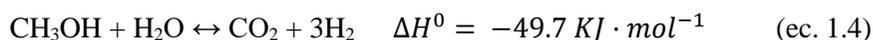
### 1.3.2. Reformado de Metanol para la producción de H<sub>2</sub>

El MeOH es un combustible líquido muy recomendable para la producción de H<sub>2</sub> ya que tiene propiedades únicas como la alta relación H/C, que es líquido a temperatura ambiente (lo cual facilita su transporte), biodegradable, bajo punto de ebullición, baja formación de coque y no presenta enlaces C-C lo que hace disminuir la temperatura del reformado (180-300 °C) en comparación con otros compuestos químicos que si presentan enlaces C-C como es el caso de etanol, que

como se ha visto en apartados anteriores, la temperatura de reformado ronda los 400 °C [26].

Existen varias maneras de producir H<sub>2</sub> a partir de metanol, entre ellas las más utilizadas son el reformado de metanol con vapor de agua (MSR), la reacción de descomposición de metanol (MD) y la oxidación parcial de metanol (POM). La reacción MSR es la más utilizada para este fin debido a que presenta mayor selectividad a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y menor producción de CO.

En la reacción MSR (ec. 1.4) tienen lugar reacciones competitivas como la descomposición de metanol (ec. 1.5) y la reacción WGS (1.6), que redundan en una mayor formación de CO y/o menor producción de H<sub>2</sub>:



En consecuencia, la mezcla final de reacción está compuesta por H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO. Como se ha comentado en apartados anteriores, se espera que el hidrógeno producido in situ sea utilizado en pilas de combustible poliméricas PEMFC para ciertas aplicaciones, entre ellas, el transporte. El ánodo de este tipo de pilas está compuesto por Pt y es muy sensible a la presencia de CO. Es por ello por lo que la generación de CO debe ser minimizada al máximo. De hecho, la concentración de CO tiene que ser menor que 10 ppm para evitar así el envenenamiento del ánodo. De esta manera, es importante que el catalizador para esta reacción fuera altamente activo, estable con el tiempo (que no se desactivase) y altamente selectivo a CO<sub>2</sub>, reduciendo al máximo la generación de CO [26].

Los catalizadores basados en cobre son los que más se utilizan en esta reacción debido a su alta reactividad y selectividad. Sin embargo, estos catalizadores son pirofóricos y se desactivan por sinterización térmica, lo que ha incentivado la búsqueda de otro tipo de catalizadores. Los catalizadores basados

en los grupos 8-10 de la tabla periódica han sido estudiados como alternativos a los catalizadores de cobre presentado una alta estabilidad térmica con una selectividad similar a los catalizadores basados en cobre. Sin embargo, en lo que se refiere a actividad catalítica, éstos presentan una menor producción de hidrógeno que los basados en cobre.

### *1.3.2.1. Estudio de catalizadores*

#### 1.3.2.1.1. Catalizadores basados en cobre

La actividad catalítica de los catalizadores basados en cobre depende de múltiples variables tales como una alta dispersión metálica (relacionada con el tamaño de partícula), área superficial, características microestructurales (tales como microtensiones en la red, heterounión y caras cristalinas expuestas), interacción metal-soporte, estado de oxidación de las especies cobre (y en concreto la relación  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ ) y propiedades electrónicas de la partícula metálica. En esta línea, variables como la naturaleza del soporte, la adición de promotores, las condiciones de síntesis y activación del catalizador son claves para poder definir las propiedades físico-químicas del mismo y en consecuencia su comportamiento catalítico.

En cuanto a la naturaleza del soporte, el óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) ha sido ampliamente empleado debido a sus propiedades ácido-básicas, alta estabilidad térmica y mecánica y sus propiedades redox [34]. En general, la adición de  $\text{ZrO}_2$  mejora la reducibilidad de las especies metálicas soportadas (en concreto del cobre), inhibiendo la agregación de las partículas de cobre y aumentando la dispersión metálica [35].

En cuanto al  $\text{ZnO}$ , se ha reportado que juega un papel fundamental como agente dispersivo, incrementando la dispersión del cobre dentro del catalizador [36–38] y su reducibilidad. Kniep y col. [39] prepararon varios catalizadores de  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  mediante el método de coprecipitación cambiando la velocidad de adición del precursor. Incrementando la velocidad de adición del precursor se consiguió

un catalizador con una mayor área específica de cobre y una microestructura más homogénea con pequeños cristales de Cu y ZnO, mejorando la interacción entre ellos y por consiguiente repercutiendo en una mayor actividad catalítica. Wang y col. [40] observaron que la descomposición térmica de varios precursores de oxalato (carbonatos y nitratos) derivados de la molienda, permitía una mayor dispersión de cobre. Se demostró que el desorden estructural junto con una mayor área superficial de cobre contribuía favorablemente a la actividad del catalizador.

Otro soporte de interés es el CeO<sub>2</sub> debido a su importante actividad redox motivada por la facilidad y reversibilidad de la transformación de Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup> y promoviendo el intercambio de oxígeno con el medio de reacción [37,41,42]. Por ejemplo, Patel y Pant [43] reportaron que la adición de óxido de cerio a un catalizador basado en CuZnAl aumenta el rendimiento de la reacción debido a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno. Además, observaron que en MSR parte del óxido de cerio se reduce produciendo una movilidad de las especies de oxígeno que facilita la gasificación de coque, impidiendo así la deposición del mismo sobre el catalizador. En base a estas observaciones en algunos trabajos se añade algo de oxígeno a la corriente de alimentación [44], lo que se conoce como reformado de metanol oxidativo (OMSR).

Aparte de los soportes citados anteriormente, se han estudiado otros como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45], SiO<sub>2</sub> [46], carbón [47] y en muchos casos se han diseñado catalizadores multifásicos, constituidos por varias fases tales como Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48], Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> [44], Cu/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49], Cu/Zn/SiO<sub>2</sub> [50] y Cu/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> [42]. El Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha suscitado gran interés dada su capacidad de estabilizar especies de cobre y de aumentar su actividad catalítica. También ha sido reportado que partículas pequeñas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorecen la formación de un estado de oxidación intermedio del cobre en reacción (Cu<sup>+</sup>) [49,51].

Otro aspecto importante es la activación del catalizador, y las condiciones de reducción (temperatura, rampa de temperatura, etc.). Algunos autores han reportado que una menor temperatura de reducción resulta en un aumento de la

dispersión y un mayor área superficial del catalizador, pero pudieron establecer una correlación lineal entre la actividad y la temperatura de reducción [52,53]. Otros autores, sin embargo, han reportado que la reducibilidad de las especies no proporciona información sobre la actividad, de hecho, en algunos casos el catalizador más activo fue el más difícilmente reducible [36,54].

Por otro lado, la adicción de promotores como metales alcalinos, por ejemplo Na [55,56] y K [56], o metales de transición, por ejemplo Pd [57], Pt [57], Ni [47] y Zn [58,59], en donde se ha descrito la posible formación de aleaciones, han sido ampliamente estudiados en literatura. La formación de aleaciones bimetálicas permite modular las propiedades electrónicas de las especies metálicas, y con ello su reactividad química. Sin embargo, la estabilidad de estas especies en condiciones de reacción es un tema altamente debatido, ya que depende de las condiciones en las que se esté trabajando, por ejemplo, presión, temperatura, y composición de los gases [60]. De hecho, variaciones en estos parámetros pueden modificar de manera notoria estas especies bimetálicas y su interacción química e incluso promover la formación de aleación o su disgregación a especies metálicas separadas. Es por ello por lo que el estudio de estas especies no es una tarea sencilla, siendo necesaria la aplicación de técnicas in situ capaces de seguir sus propiedades en cada momento de la reacción [57].

Finalmente, como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores de cobre presentan fácil desactivación. Generalmente esta desactivación, está atribuida a cambios en el estado de oxidación, sinterización o deposición de coque. El envenenamiento de catalizadores también ocurre si hay, por ejemplo, especies sulfuro o cloruro en la corriente de alimentación. Valdés-Solís y col. [44] reportaron que la desactivación del catalizador era debida a la composición de la alimentación generando coque y sinterización de la fase activa. De manera análoga, Matsumura e Ishibe [61] reportaron que el crecimiento del tamaño de partícula de los soportes ZnO y ZrO<sub>2</sub> estaba acompañado de la desactivación del catalizador.

Por otro lado, el mecanismo de la reacción de MSR llevada a cabo sobre catalizadores basados en cobre ha sido extensamente discutido en la literatura. Al principio se pensó que tenía lugar la descomposición de metanol (ec. 1.5) seguida de la reacción WGS (ec. 1.6). De acuerdo con este mecanismo, las concentraciones de CO deberían de ser más altas que la concentración de equilibrio. Sin embargo, experimentos catalíticos han mostrado que los catalizadores basados en cobre producen CO a concentraciones menores que el equilibrio [62]. Takahashi y col. [63] sugirieron un mecanismo en el que el metanol es deshidrogenado para producir formiato e hidrógeno. El formiato es hidrolizado para formar ácido fórmico y metanol, seguido de la descomposición del ácido fórmico hacia dióxido de carbono [64]. Como no hay producción de CO por descomposición, sugieren que la formación de CO que se observa experimentalmente proviene de la reacción “reverse WGS” (RWGS). En el mecanismo que proponen Takewaza e Iwasa [65], el metanol es deshidrogenado para formar formaldehído seguido por un ataque nucleófilo de agua para formar HCOOH, que a su vez se descompone en hidrógeno y dióxido de carbono. De nuevo, proponen que la formación de CO es probablemente debido a la reacción RWGS.

En definitiva, parece haber controversia respecto al mecanismo cinético de la reacción MSR, aunque la ruta que en la que el formiato de metilo es el intermedio de reacción parece ser la más creíble.

### 1.3.2.1.2. Catalizadores basados en los grupos 8-10 de la tabla periódica

Como se ha descrito anteriormente, los catalizadores basados en cobre presentan problemas de desactivación debido, entre otros, a la sinterización de las partículas metálicas a unos 300 °C. Los catalizadores basados en los grupos 8-10 de la tabla periódica suelen ser muy estables a altas temperaturas. Se han estudiado catalizadores basados en Ni [66], Ru [67], Co [66], Pt [66,68], Pd [66,68] e Ir [67], entre otros. Todos ellos son propensos a la generación de CO, sin embargo, es el Pd el que presenta una menor selectividad a CO y mayor conversión de MeOH. Por ello, en este apartado se hace referencia a catalizadores basados en Pd.

Debido a la importancia del soporte en la reacción, Izawa y col. [66–72] sintetizaron catalizadores de Pd soportado en diferentes óxidos, entre ellos,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZnO}$ . Analizaron el rendimiento de la reacción MSR y observaron un rendimiento a  $\text{H}_2$  alto y anómalo para catalizadores de Pd soportados en  $\text{ZnO}$  [72]. Este fenómeno fue atribuido a la formación de una aleación entre las partículas de Pd con las de Zn.

Efectos relacionados con el método de preparación han sido investigados por Chin y col. [73]. Reportaron que la utilización en la síntesis de disoluciones metálicas con pH ácidos, modifican las propiedades físicas superficiales del  $\text{ZnO}$ , favoreciendo el lixiviado de Zn en especies  $\text{Zn}^{2+}$ . Este fenómeno afecta al grado de aleación de las especies Pd-Zn, influyendo por consiguiente en la temperatura de reducción, tamaño de partícula y área superficial. El efecto del área superficial ha sido estudiado, entre otros, por Guangwei y col. [74] y Eswaramoorthi y Dalai [75] quienes observaron un aumento en la actividad catalítica de los catalizadores debido al incremento en el área superficial del soporte.

Los catalizadores basados en Pd generan CO y como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de CO para esta reacción de MSR debe ser minimizada. Es por ello, que a los catalizadores basados en Pd se les suele incorporar otro metal con el fin de disminuir la cantidad de CO generada. De hecho, en algunos estudios en literatura, el Pd forma una aleación con otro metal, por ejemplo, Pd-Zn [72,73], Pd-Ga [68,72] y Pd-In [68], modificando así las propiedades electrónicas del Pd, tamaño de partícula y el área superficial entre otros, haciendo que la selectividad a CO disminuya.

### 1.4. Formaldehído como portador de $\text{H}_2$

El formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) es un reactivo primario en muchas síntesis orgánicas en la fabricación de cosméticos, pinturas, fertilizantes, germicidas, desinfectantes, plásticos, resinas, etc. Además, la deshidrogenación de formaldehído es muy fácil de llevar a cabo, debido a la baja temperatura necesaria

(95 °C), y además produce H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> puros, siendo el formaldehído una fuente de hidrógeno. El formaldehído se obtiene por oxidación parcial del metanol (ec. 1.7), sin embargo, compite con otras reacciones tales como la oxidación parcial de MeOH hacia CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (ec. 1.8), oxidación total hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (ec. 1.9), deshidrogenación (o descomposición) hacia formaldehído (ec. 1.10) y deshidrogenación a CO (ec. 1.11) [41,45,76,77]:



Entre todos los catalizadores metálicos, los basados en cobre son los más utilizados para la generación de H<sub>2</sub> a partir de oxidación de metanol. El trabajo pionero de Huang y col. [78] sentó las bases para el catalizador más utilizado, Cu/ZnO. El ZnO, como se ha explicado en el apartado anterior, juega un papel fundamental como agente dispersivo, incrementando la dispersión del cobre dentro del catalizador y su reducibilidad. A parte del estudio del ZnO como soporte, también se han estudiado catalizadores basados en SiO<sub>2</sub> [46], ZrO<sub>2</sub> [79] y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80] con el objetivo de mejorar el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en cobre. En los últimos años el CeO<sub>2</sub> ha sido extensamente estudiado en catálisis heterogénea [37,41–43] debido a sus propiedades redox únicas y su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno [81]. Además, en el caso de CeO<sub>2</sub>, la reactividad química está fuertemente influenciada por las superficies cristalinas expuestas [82].

### 1.5. Desarrollo y optimización de catalizadores

Como se ha podido observar a lo largo del capítulo, la optimización y el diseño de los catalizadores es muy importante a la hora de aumentar la eficiencia de los procesos químicos. En esta línea, la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador son puntos claves para su aplicación industrial. Al diseñar u optimizar un catalizador, se debe conocer la naturaleza de sus centros activos y cómo éstos interactúan con los reactivos, intermedios y productos de un proceso catalítico. Además, las propiedades estructurales y electrónicas de los centros activos generalmente se ven en determinados casos afectadas por el entorno químico en el que operan [83,84], lo que conlleva a importantes cambios dinámicos del catalizador durante las condiciones de reacción. En este sentido la caracterización *in situ*, en condiciones de reacción, es esencial, siendo esta una rama de la ciencia y tecnología en continuo crecimiento en los últimos años. La resolución temporal y espacial son claves en estos estudios, dado que la mayoría de los intermedios de reacción y/o cambios estructurales del catalizador tienen lugar a escalas de tiempo del segundo o inferior. En este sentido se está desarrollando una línea de investigación [85] en el XFEL (Láser de electrones libres de rayos X) europeo (Hamburgo) que tendrá gran impacto en el campo de la catálisis dado que permitirá definir los estados iniciales de activación e interacción entre moléculas. Por otro lado, estudios transitorios combinando reacción en modo TAP (análisis temporal de productos) con espectroscopia infrarroja (IR) y/o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) están adquiriendo gran interés en los últimos años con el fin de poder definir mecanismos e intermedios de reacción [86,87].

En la actualidad, se disponen de múltiples técnicas tanto a nivel de laboratorio como a escala sincrotrón que permiten definir el estado del catalizador antes, después y en condiciones de reacción. Interesa destacar que algunas de las técnicas de caracterización, dan información a escala global del material, como por ejemplo, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) o microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM),

mientras que otras dan información más detallada de la superficie del catalizador, por ejemplo, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X a presiones cercanas al ambiente (APXPS), espectroscopia infrarroja (IR), dispersión de rayos X a ángulo bajo de incidencia (GISAXS) o estructura fina de absorción de rayos X cerca del borde (NEXAFS, del inglés “near edge X-ray absorption fine structure”), por lo que es muy importante combinar varias de estas técnicas para obtener una información global del material.

A continuación, se describen los aspectos más característicos de las técnicas de caracterización más importantes en el campo de la catálisis, algunas de ellas empleadas en la presente tesis doctoral.

La técnica más empleada para estudiar las características estructurales y el ordenamiento espacial de la fase activa cristalina del catalizador es la difracción de rayos X (XRD) [88]. Sin embargo, para muestras de baja cristalinidad las técnicas más utilizadas son: ‘estructura fina de absorción de rayos X extendida’ (EXAFS) y la dispersión total o función de distribución de pares (PDF) [89].

La morfología del catalizador se suele estudiar mediante la microscopía de transmisión ambiental (E-TEM) y la microscopia de efecto túnel de alta presión (HP-STM) [90]. HP-STM tiene la capacidad única de examinar la estructura de adsorbatos y los centros superficiales de un átomo de catalizador por átomo para abordar varias cuestiones cruciales en catálisis heterogénea, como la reestructuración de la superficie del catalizador, posibles aleaciones de metales en reacción, sitios de enlace, e incluso la configuración de adsorbatos en condiciones de reacción [91,92]. Esta técnica permite trabajar en condiciones de alta presión (hasta 6 bares) y alta temperatura con resolución quasi-atómica.

Para estudiar el entorno local de los átomos se suele emplear el uso de técnicas como la espectroscopia XAS [93]. Una de las ventajas más significativas de esta técnica sobre la técnica de difracción es que la información estructural local alrededor del elemento estudiado puede obtenerse incluso en muestras desordenadas. Se puede trabajar con polvos, disoluciones, etc. Además, permite

estudiar in situ reacciones químicas incluso a presiones altas. Una limitación de esta técnica es la incapacidad de distinguir entre átomos de dispersión con poca diferencia en el número atómico (C, N, O o S, Cl o Mn, Fe) [94].

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utiliza para estudiar la composición química, el estado químico y las especies adsorbidas. Como se verá en el capítulo siguiente, hace décadas en XPS solo se podía trabajar en ultra alto vacío (UHV), pero gracias al avance tecnológico actualmente existen equipos capaces de realizar medidas en condiciones moderadas de reacción (APXPS) [95].

IR es probablemente la técnica más utilizada en catálisis para identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en que estas especies se quimisorben en la superficie del catalizador [96]. Cuando se combina con el uso de moléculas sonda (CO, NO, etc.), puede proporcionar información valiosa sobre la naturaleza y propiedades electrónicas de los centros superficiales del catalizador [97]. Asimismo, combinando la espectroscopia IR con estudios de masas en línea se pueden definir intermedios de reacción y en consecuencia mecanismos de reacción. La mayoría de los estudios de IR se llevan a cabo a escala de laboratorio donde los equipos comerciales permiten analizar en la zona del infrarrojo cercano, NIR (4000-12800  $\text{cm}^{-1}$ ) y medio, MIR (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), sin embargo, la zona del infrarrojo lejano, FIR (10-400  $\text{cm}^{-1}$ ), está limitada dada la baja intensidad de radiación IR de las fuentes comerciales actuales. En este sentido el uso de radiación sincrotrón ha permitido realizar estudios en esta región obteniendo información muy valiosa en catálisis acerca de los enlaces metal-(C, N, O, etc).

Finalmente, la espectroscopia Raman proporciona información sobre los centros activos y las especies adsorbidas, siendo una técnica complementaria a la espectroscopia IR [98].

## 1.6. Bibliografía

1. Hurtado, J.I.; Moratilla, B.Y. *El hidrógeno y la energía*; Madrid: As.; **2007**.
2. <https://data.worldbank.org/indicator/EG.FEC.RNEW.ZS?end=2015&locations=EU-US-1W-SE-ES&start=1990&view=chart>.
3. Iulianelli, A.; Liguori, S.; Wilcox, J.; Basile, A. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. *Catal. Rev.* **2016**, *58*, 1–35, doi:10.1080/01614940.2015.1099882.
4. Van Hook, J.P. Methane-Steam Reforming. *Catal. Rev.* **1980**, *21*, 1–51, doi:10.1080/03602458008068059.
5. Chen, Y.; Wang, Y.; Xu, H.; Xiong, G. Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions. *J. Memb. Sci.* **2008**, *322*, 453–459, doi:10.1016/j.memsci.2008.05.051.
6. De Micco, G.; Fouga, G.G.; Bohé, A.E. Coal gasification studies applied to H<sub>2</sub> production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 6012–6018, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.088.
7. Irfan, M.F.; Usman, M.R.; Kusakabe, K. Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy* **2011**, *36*, 12–40, doi:10.1016/j.energy.2010.10.034.
8. Vozniuk, O.; Tanchoux, N.; Millet, J.-M.; Albonetti, S.; Renzo, F. Di; Cavani, F. Chapter 14 - Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application. In *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*; Albonetti, S., Perathoner, S., Quadrelli, E.A., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, **2019**; Vol. 178, pp. 281–302.
9. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs **2004**.
10. <https://www.socalgas.com/smart-energy/renewable-gas/power-to-gas>.
11. Crabtree, G.W.; Dresselhaus, M.S. The hydrogen fuel alternative. *MRS Bull.* **2011**, *33*, 421–428.
12. Satyapal, S.; Petrovic, J.; Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catal. Today* **2007**, *120*, 246–256, doi:10.1016/j.cattod.2006.09.022.
13. Ross, D.K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. *Vacuum* **2006**, *80*, 1084–1089, doi:10.1016/j.vacuum.2006.03.030.
14. Coelho, B.; Oliveira, A.C.; Mendes, A. Concentrated solar power for renewable electricity and hydrogen production from water—a review. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1398–1405, doi:10.1039/B922607A.
15. Biniwale, R.B.; Rayalu, S.; Devotta, S.; Ichikawa, M. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 360–365, doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.028.
16. Kariya, N.; Fukuoka, A.; Utagawa, T.; Sakuramoto, M.; Goto, Y.; Ichikawa, M. Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *247*, 247–259, doi:10.1016/S0926-860X(03)00104-2.

## 1. Introducción

---

17. Cumalioglu, I.; Ertas, A.; Ma, Y.; Maxwell, T. State of the Art: Hydrogen storage. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2008**, *5*, doi:10.1115/1.2894462.
18. Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121–1140, doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
19. Pérez-Hernández, R.; Avendaño, A.D.; Rubio, E.; Rodríguez-Lugo, V. Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming Over Pd/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Top. Catal.* **2011**, *54*, 572–578, doi:10.1007/s11244-011-9622-0.
20. Qi, A.; Peppley, B.; Karan, K. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 3–22, doi:10.1016/j.fuproc.2006.05.007.
21. Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3238–3247, doi:10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.
22. Abbas, H.F.; Wan Daud, W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1160–1190, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
23. Palo, D.R.; Dagle, R.A.; Holladay, J.D. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3992–4021, doi:10.1021/cr050198b.
24. Ledesma, C.; Ozkan, U.S.; Llorca, J. Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether over Pd-based catalytic monoliths. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101*, 690–697, doi:10.1016/j.apcatb.2010.11.011.
25. Tosti, S.; Basile, A.; Borgognoni, F.; Capaldo, V.; Cordiner, S.; Di Cave, S.; Gallucci, F.; Rizzello, C.; Santucci, A.; Traversa, E. Low temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor: Part I: Ru-based catalyst. *J. Memb. Sci.* **2008**, *308*, 250–257, doi:10.1016/j.memsci.2007.10.001.
26. Sá, S.; Silva, H.; Brandão, L.; Sousa, J.M.; Mendes, A. Catalysts for methanol steam reforming-A review. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 43–57, doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.015.
27. Azenha, C.S.R.; Mateos-Pedrero, C.; Queirós, S.; Concepción, P.; Mendes, A. Innovative ZrO<sub>2</sub>-supported CuPd catalysts for the selective production of hydrogen from methanol steam reforming. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 400–407, doi:10.1016/j.apcatb.2016.10.041.
28. Ribeirinha, P.; Mateos-Pedrero, C.; Boaventura, M.; Sousa, J.; Mendes, A. CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature MSR reaction: Synthesis, characterization and kinetic model. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *221*, 371–379, doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.040.
29. <https://www.advent.energy/advent-power-stacks/>.
30. Speight, J.G. Chapter 3 - Fuels for Fuel Cells. In: Shekhawat, D., Spivey, J.J., Berry, D.A.B.T.-F.C.T. for F.P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **2011**; pp. 29–48 ISBN 978-0-444-53563-4.
31. Olah, G.A.; Prakash, G.K.S.; Goepfert, A. *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**; Vol. 2nd update; ISBN 9783527324224.

32. Riaz, A.; Zahedi, G.; Klemeš, J.J. A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol. *J. Clean. Prod.* **2013**, *57*, 19–37, doi:10.1016/j.jclepro.2013.06.017.
33. Ni, M.; Leung, D.Y.C.; Leung, M.K.H.; Sumathy, K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 461–472, doi:10.1016/j.fuproc.2005.11.003.
34. Esposito, S.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Cammarano, C.; Pernice, P.; Aronne, A. Highly dispersed sol–gel synthesized Cu–ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *372*, 48–57, doi:10.1016/j.apcata.2009.10.006.
35. Yao, C.-Z.; Wang, L.-C.; Liu, Y.-M.; Wu, G.-S.; Cao, Y.; Dai, W.-L.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *297*, 151–158, doi:10.1016/j.apcata.2005.09.002.
36. Jones, S.D.; Hagelin-Weaver, H.E. Steam reforming of methanol over CeO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-promoted Cu–ZnO catalysts supported on nanoparticle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *90*, 195–204, doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.013.
37. Tonelli, F.; Gorriz, O.; Tarditi, A.; Cornaglia, L.; Arrúa, L.; Cristina Abello, M. Activity and stability of a CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for methanol steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 13379–13387, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.08.046.
38. Figueiredo, R.T.; Martínez-Arias, A.; Granados, M.L.; Fierro, J.L.G. Spectroscopic Evidence of Cu–Al Interactions in Cu–Zn–Al Mixed Oxide Catalysts Used in CO Hydrogenation. *J. Catal.* **1998**, *178*, 146–152, doi:10.1006/jcat.1998.2106.
39. Kniep, B.L.; Girgsdies, F.; Ressler, T. Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming. *J. Catal.* **2005**, *236*, 34–44, doi:10.1016/j.jcat.2005.09.001.
40. Wang, L.-C.; Liu, Y.-M.; Chen, M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Wu, G.-S.; Dai, W.-L.; Fan, K.-N. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis. *J. Catal.* **2007**, *246*, 193–204, doi:10.1016/j.jcat.2006.12.006.
41. Araiza, D.G.; Gómez-Cortés, A.; Díaz, G. Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production. *Catal. Today* **2017**, *282*, 185–194, doi:10.1016/j.cattod.2016.06.055.
42. Oguchi, H.; Nishiguchi, T.; Matsumoto, T.; Kanai, H.; Utani, K.; Matsumura, Y.; Imamura, S. Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *281*, 69–73, doi:10.1016/j.apcata.2004.11.014.
43. Patel, S.; Pant, K.K. Activity and stability enhancement of copper–alumina catalysts using cerium and zinc promoters for the selective production of hydrogen via steam reforming of methanol. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 139–143, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.008.
44. Valdés-Solís, T.; Marbán, G.; Fuertes, A.B. Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming. *Catal. Today* **2006**, *116*, 354–360, doi:10.1016/j.cattod.2006.05.063.

45. Hohn, K.L.; Lin, Y.C. Catalytic partial oxidation of methanol and ethanol for hydrogen generation. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 927–940, doi:10.1002/cssc.200900104.
46. Wang, Z.; Wang, W.; Lu, G. Studies on the active species and on dispersion of Cu in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/Zn/SiO<sub>2</sub> for hydrogen production via methanol partial oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 151–158, doi:10.1016/S0360-3199(02)00043-5.
47. Yang, H.-M.; Liao, P.-H. Preparation of Catalyst Ni–Cu/CNTs by Chemical Reduction with Formaldehyde for Steam Reforming of Methanol. *Catal. Letters* **2008**, *121*, 274–282, doi:10.1007/s10562-007-9329-9.
48. Huang, G.; Liaw, B.-J.; Jhang, C.-J.; Chen, Y.-Z. Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *358*, 7–12, doi:10.1016/j.apcata.2009.01.031.
49. Tong, W.; West, A.; Cheung, K.; Yu, K.M.; Tsang, S.C.E. Dramatic effects of gallium promotion on methanol steam reforming Cu–ZnO catalyst for hydrogen production: Formation of 5 Å copper clusters from Cu–ZnGaOx. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1231–1244, doi:10.1021/cs400011m.
50. Matsumura, Y.; Ishibe, H. Suppression of CO by-production in steam reforming of methanol by addition of zinc oxide to silica-supported copper catalyst. *J. Catal.* **2009**, *268*, 282–289, doi:10.1016/j.jcat.2009.09.026.
51. Liu, X.; Ramírez de la Piscina, P.; Toyir, J.; Homs, N. CO<sub>2</sub> reduction over Cu–ZnGaMO (M=Al, Zr) catalysts prepared by a sol-gel method: Unique performance for the RWGS reaction. *Catal. Today* **2017**, *296*, 181–186, doi:10.1016/j.cattod.2017.04.022.
52. Breen, J.P.; Ross, J.R.H. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts. *Catal. Today* **1999**, *51*, 521–533, doi:10.1016/S0920-5861(99)00038-3.
53. Shen, J.-P.; Song, C. Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H<sub>2</sub> production for fuel cells. *Catal. Today* **2002**, *77*, 89–98, doi:10.1016/S0920-5861(02)00235-3.
54. Günter, M.M.; Ressler, T.; Jentoft, R.E.; Bems, B. Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Oxide Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by in Situ X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy. *J. Catal.* **2001**, *203*, 133–149, doi:10.1006/jcat.2001.3322.
55. Martinelli, M.; Jacobs, G.; Shafer, W.D.; Davis, B.H. Effect of alkali on CH bond scission over Pt/YSZ catalyst during water-gas-shift, steam-assisted formic acid decomposition and methanol steam reforming. *Catal. Today* **2017**, *291*, 29–35, doi:10.1016/j.cattod.2016.12.003.
56. Qi, C.; Amphlett, J.C.; Peppley, B.A. K (Na)-promoted Ni, Al layered double hydroxide catalysts for the steam reforming of methanol. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 842–849, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.018.
57. Föttinger, K.; Rupprechter, G. In Situ Spectroscopy of Complex Surface Reactions on Supported Pd–Zn, Pd–Ga, and Pd(Pt)–Cu Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3071–3079, doi:10.1021/ar500220v.

58. Rameshan, C.; Stadlmayr, W.; Penner, S.; Lorenz, H.; Memmel, N.; Hävecker, M.; Blume, R.; Teschner, D.; Rocha, T.; Zemlyanov, D.; et al. Hydrogen production by methanol steam reforming on copper boosted by zinc-assisted water activation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 3002–3006, doi:10.1002/anie.201106591.
59. Nakamura, J.; Choi, Y.; Fujitani, T. On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Top. Catal.* **2003**, *22*, 277–285, doi:10.1023/A:1023588322846.
60. Barrios, C.E.; Baltanás, M.A.; Bosco, M. V.; Bonivardi, A.L. On the Surface Nature of Bimetallic PdZn Particles Supported on a ZnO–CeO<sub>2</sub> Nanocomposite for the Methanol Steam Reforming Reaction. *Catal. Letters* **2018**, *148*, 2233–2246, doi:10.1007/s10562-018-2441-1.
61. Matsumura, Y.; Ishibe, H. High temperature steam reforming of methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *91*, 524–532, doi:10.1016/j.apcatb.2009.06.023.
62. Santacesaria, E.; Carrá, S. Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor. *Appl. Catal.* **1983**, *5*, 345–358, doi:10.1016/0166-9834(83)80162-6.
63. Takahashi, K.; Takezawa, N.; Kobayashi, H. The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst. *Appl. Catal.* **1982**, *2*, 363–366, doi:10.1016/0166-9834(82)80154-1.
64. Jeong, H.; Kim, K.I.; Kim, T.H.; Ko, C.H.; Park, H.C.; Song, I.K. Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1296–1299, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.095.
65. Takezawa, N.; Iwasa, N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals. *Catal. Today* **1997**, *36*, 45–56, doi:10.1016/S0920-5861(96)00195-2.
66. Iwasa, N.; Masuda, S.; Takezawa, N. Steam reforming of methanol over Ni, Co, Pd and Pt supported on ZnO. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *55*, 349–353, doi:10.1007/bf02073070.
67. Iwasa, N.; Takezawa, N. New Supported Pd and Pt Alloy Catalysts for Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol. *Top. Catal.* **2003**, *22*, 215–224, doi:10.1023/A:1023571819211.
68. Iwasa, N.; Mayanagi, T.; Ogawa, N.; Sakata, K.; Takezawa, N. New catalytic functions of Pd–Zn, Pd–Ga, Pd–In, Pt–Zn, Pt–Ga and Pt–In alloys in the conversions of methanol. *Catal. Letters* **1998**, *54*, 119–123, doi:10.1023/A:1019056728333.
69. Iwasa, N.; Mayanagi, T.; Nomura, W.; Arai, M.; Takezawa, N. Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *248*, 153–160, doi:10.1016/S0926-860X(03)00184-4.
70. Iwasa, N.; Masuda, S.; Ogawa, N.; Takezawa, N. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *125*, 145–157, doi:10.1016/0926-860X(95)00004-6.
71. Iwasa, N.; Mayanagi, T.; Masuda, S.; Takezawa, N. Steam reforming of methanol over Pd–Zn catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *69*, 355–360, doi:10.1023.A:1005668404401.

## 1. Introducción

---

72. Iwasa, N.; Kudo, S.; Takahashi, H.; Masuda, S.; Takezawa, N. Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol. *Catal. Letters* **1993**, *19*, 211–216, doi:10.1007/BF00771756.
73. Chin, Y.-H.; Wang, Y.; Dagle, R.A.; Shari Li, X. Methanol steam reforming over Pd/ZnO: Catalyst preparation and pretreatment studies. *Fuel Process. Technol.* **2003**, *83*, 193–201, doi:10.1016/S0378-3820(03)00067-5.
74. Xiong, G.; Luo, L.; Li, C.; Yang, X. Synthesis of Mesoporous ZnO (m-ZnO) and Catalytic Performance of the Pd/m-ZnO Catalyst for Methanol Steam Reforming. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1342–1346, doi:10.1021/ef8008376.
75. Eswaramoorthi, I.; Dalai, A.K. A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd–Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2580–2590, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.029.
76. Bluhm, H.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Kleimenov, E.; Schlögl, R.; Teschner, D.; Bukhtiyarov, V.I.; Ogletree, D.F.; Salmeron, M. Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using in situ X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14340–14347, doi:10.1021/jp040080j.
77. Bertau, M.; Offermanns, H.; Plass, L.; Schmidt, F.; Wernicke, H.-J. *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**; ISBN 978-3-642-39709-7.
78. Huang, T.; Wang, S.-W. Hydrogen production via partial oxidation of methanol over copper-zinc catalysts. *Appl. Catal.* **1986**, *24*, 287–297, doi:10.1016/S0166-9834(00)81276-2.
79. Agrell, J.; Birgersson, H.; Boutonnet, M.; Melián-Cabrera, I.; Navarro, R.M.; Fierro, J.L.G. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **2003**, *219*, 389–403, doi:10.1016/S0021-9517(03)00221-5.
80. Navarro, R.M.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Influence of the initial state of the catalyst on the start-up behaviour of the reformer. *J. Catal.* **2002**, *212*, 112–118, doi:10.1006/jcat.2002.3764.
81. Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439–520, doi:10.1080/01614949608006464.
82. Mullins, D.R.; Albrecht, P.M.; Calaza, F. Variations in Reactivity on Different Crystallographic Orientations of Cerium Oxide. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1345–1362, doi:10.1007/s11244-013-0146-7.
83. Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; Wiley-AICHe: Hoboken, **2010**; Vol. 2nd ed; ISBN 9780471457138.
84. Hagen, J. *Industrial catalysis : a practical approach*; Wiley-VCH: Weinheim :, **2006**; ISBN 9783527607686.
85. Nilsson, A.; LaRue, J.; Öberg, H.; Ogasawara, H.; Dell'Angela, M.; Beye, M.; Öström, H.; Gladh, J.; Nørskov, J.K.; Wurth, W.; et al. Catalysis in real time using X-ray lasers. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *675*, 145–173, doi:10.1016/j.cplett.2017.02.018.

86. Morgan, K.; Maguire, N.; Fushimi, R.; Gleaves, J.T.; Goguet, A.; Harold, M.P.; Kondratenko, E. V.; Menon, U.; Schuurman, Y.; Yablonsky, G.S. Forty years of temporal analysis of products. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2416–2439, doi:10.1039/C7CY00678K.
87. Redekop, E.A.; Lazzarini, A.; Bordiga, S.; Olsbye, U. A temporal analysis of products (TAP) study of C2–C4 alkene reactions with a well-defined pool of methylating species on ZSM-22 zeolite. *J. Catal.* **2020**, *385*, 300–312, doi:10.1016/j.jcat.2020.03.020.
88. Bergeret, G. Structure and morphology. X-ray power diffraction. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Ed.; **1997**.
89. Estrella, M.; Zhou, G.; Wen, W.; Hanson, J.C.; Barrio, L.; Hanson, J.C.; Hungría, A.B.; Hornés, A.; Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A.; et al. Unraveling the Active Site in Copper–Ceria Systems for the Water–Gas Shift Reaction: In Situ Characterization of an Inverse Powder CeO<sub>2-x</sub>/CuO–Cu Catalyst. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 3580–3587, doi:10.1021.jp910342b.
90. Yoshida, H.; Kuwauchi, Y.; Jinschek, J.R.; Sun, K.; Tanaka, S.; Kohyama, M.; et al. Visualizing Gas Molecules Interacting with Supported Nanoparticulate Catalysts at Reaction Conditions. *Science*. **2012**, *335*, 317–319, doi:10.1126/science.1213194.
91. Tao, F. (Feng); Salmeron, M. In Situ Studies of Chemistry and Structure of Materials in Reactive Environments. *Science (80- )*. **2011**, *331*, 171, doi:10.1126/science.1197461.
92. Rasmussen, P.B.; Hendriksen, B.L.M.; Zeijlemaker, H.; Ficke, H.G.; Frenken, J.W.M. The “Reactor STM”: A scanning tunneling microscope for investigation of catalytic surfaces at semi-industrial reaction conditions. *Rev. Sci. instruments online*. **1998**, *69*, 3879–3884, doi:10.1063/1.1149193.
93. Ressler, T. Solid-state kinetics and catalytic behavior of selective oxidation catalysts from time-resolved XAFS investigations. *Catal. Today* **2009**, *145*, 258–266, doi:10.1016/j.cattod.2009.02.011.
94. Yano, J.; Yachandra, V.K. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynth. Res.* **2009**, *102*, 241–254, doi:10.1007/s11120-009-9473-8.
95. Rodríguez, J.A.; Hanson, J.C.; Chupas, P.J. Introduction: goals and challenges for the in-situ characterization of heterogeneous catalysts. in *in-situ characterization of heterogeneous catalysts*; Ed.; John Wiley & Sons: THE ATRIUM, SOUTHERN GATE, CHICHESTER, W SUSSEX PO 19 8SQ, ENGLAND, **2013**; pp. 1–22 ISBN 978-1-118-00016-8.
96. Chorkendorff, I. (Ib); Niemantsverdriet, J.W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*; Wiley-VCH: Weinheim :, **2007**; ISBN 9783527316724.
97. Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511, doi:10.1016/S0360-0564(02)47008-3.
98. Mestl, G.; Bañares, M.A. Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy. *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 43–128, doi: 10.16/s0360-0564(08)00002-3.



2

## Objetivos

Cu

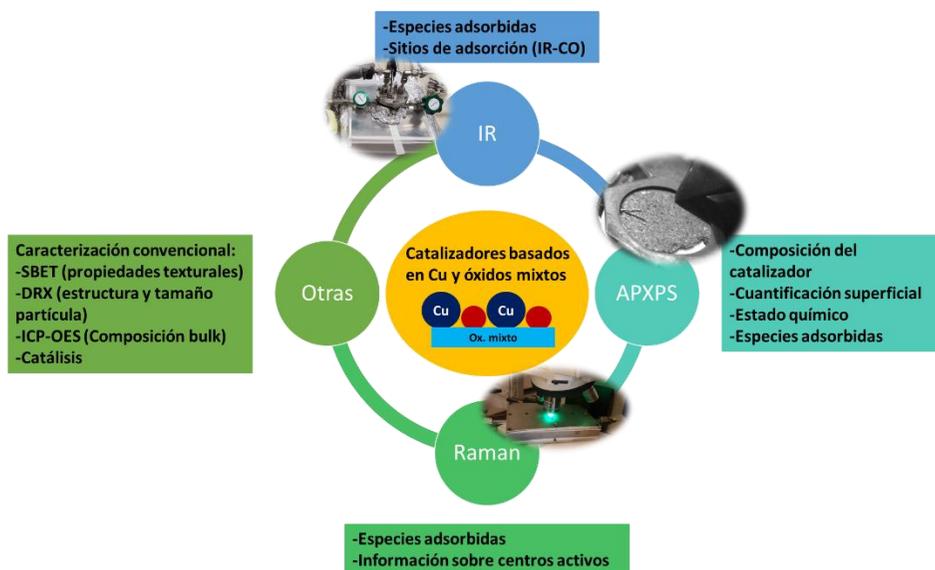
Ox. mixto

*Elucidar la naturaleza de los centros activos en condiciones de reacción*



El objetivo de la presente tesis doctoral ha sido profundizar en el estudio de las propiedades químicas de catalizadores en condiciones de reacción.

Como se ha visto en el apartado anterior, se han elegido catalizadores basados en cobre y en óxidos mixtos debido a su gran importancia en las reacciones para las que han sido utilizadas, MSR, MD y POM, todas ellas partiendo de metanol como materia prima para la producción de  $H_2$  y/o  $CH_2O$ . Este estudio ha podido llevarse a cabo gracias a la colaboración principalmente entre ITQ y ALBA, y también con otros centros de investigación que sintetizaron los catalizadores. El diseño de catalizadores altamente selectivos requiere del conocimiento de la naturaleza de sus centros activos. Por ello, es necesario el empleo de varias técnicas espectroscópicas tanto a escala de laboratorio (ITQ) como a escala de sincrotrón (ALBA). En la Figura 2.1 se muestran las diferentes técnicas empleadas en esta tesis indicando de manera resumida la información que puede ser obtenida de dicha técnica. A continuación, se detallan brevemente los objetivos concretos en cada sistema estudiado.



**Figura 2.1.** Esquema de las técnicas empleadas en la tesis y la información que proporcionan.

### 2.1. Estudio de catalizadores en condiciones de reformado de MeOH

Por un lado, se ha estudiado la reacción MSR debido a su gran importancia industrial para la generación de H<sub>2</sub> (vector energético del futuro). Para esta reacción se estudiaron dos tipos de catalizadores diferentes, sintetizados por nuestros colaboradores de la Universidade do Porto.

#### 2.1.1. Catalizadores basados Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

En el Capítulo 4 se han estudiado catalizadores basados en Cu, Zn y Ga para la reacción MSR. Estos catalizadores han sido sintetizados en el grupo del Prof. Adelio Mendes (Universidade do Porto), y han mostrado resultados muy prometedores en la reacción MSR superando los valores actuales del catalizador comercial de Süd Chemie basado en CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudios de caracterización convencional (DRX, temperatura programada de reducción (TPR), área superficial) no fueron suficientes para explicar el comportamiento catalítico obtenido en estos catalizadores, y por ello se llevó a cabo un estudio riguroso mediante el empleo de técnicas de caracterización avanzadas con el objetivo de elucidar la naturaleza de los centros activos, el estado del catalizador en las diferentes etapas de la reacción.

Los resultados obtenidos, han permitido definir las condiciones de pretratamiento idóneas para aumentar la actividad catalítica y selectividad en la reacción MSR.

#### 2.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5)

En el Capítulo 5 se han estudiado catalizadores de Pd y Cu soportados sobre ZrO<sub>2</sub> bajo condiciones de reacción MSR. Estos catalizadores han sido sintetizados por nuestros colaboradores, donde observaron un efecto de la fase cristalina del soporte (fase monoclinica, ZrO<sub>2</sub>-m y cúbica, ZrO<sub>2</sub>-c) en la actividad y selectividad de los catalizadores, observando que el catalizador monoclinico era

13 veces más activo y 2 veces más selectivo que el catalizador cúbico. La naturaleza y propiedades electrónicas de los centros superficiales del catalizador son claves en este proceso, lo cual no pudo determinarse mediante el empleo de técnicas convencionales (XRD, TPR, XPS a escala de laboratorio). Un aspecto importante en estos sistemas es la dispersión metálica y su evolución estructural del catalizador durante la reacción. El objetivo ha sido poder comprender la influencia de la fase cristalina del soporte sobre la naturaleza de los centros activos combinando varias espectroscopias con capacidad in situ y alta resolución superficial (APXPS, IR).

### **2.2. Estudio de un catalizador basado en Cu y CeO<sub>2</sub> en condiciones de MO y MD (Capítulo 6)**

En el capítulo 6 se ha estudiado un único catalizador basado en Cu y CeO<sub>2</sub> sintetizado en el grupo de investigación del Prof. Odriozola (CSIC-US).

Decidimos utilizar este catalizador porque estudios anteriores indicaban una buena selectividad del Cu hacia el formaldehído en la oxidación de metanol. Por otra parte, el carácter redox del sustrato, CeO<sub>2</sub> indicaba que podía potenciar la adsorción del metanol y que su combinación con Cu podría favorecer el aporte de oxígeno para la formación de los óxidos subsuperficiales de Cu, que según se ha determinado, son los centros activos para la oxidación parcial a formaldehído.

El objetivo del estudio fue, por un lado, determinar cómo influyen las diferentes concentraciones de reactivos (MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2) en las propiedades electrónicas del Cu y al óxido de cerio en reacción y en la selectividad a las diferentes rutas de reacción. Por otro lado, se varió el pretratamiento del catalizador para investigar el efecto en la reacción del grado de reducción inicial de las especies de cerio y cobre.

Cuando me incorporé a la línea de luz CIRCE de ALBA, la estación NAPP, de fotoemisión a presiones cercanas a la ambiente, llevaba operativa

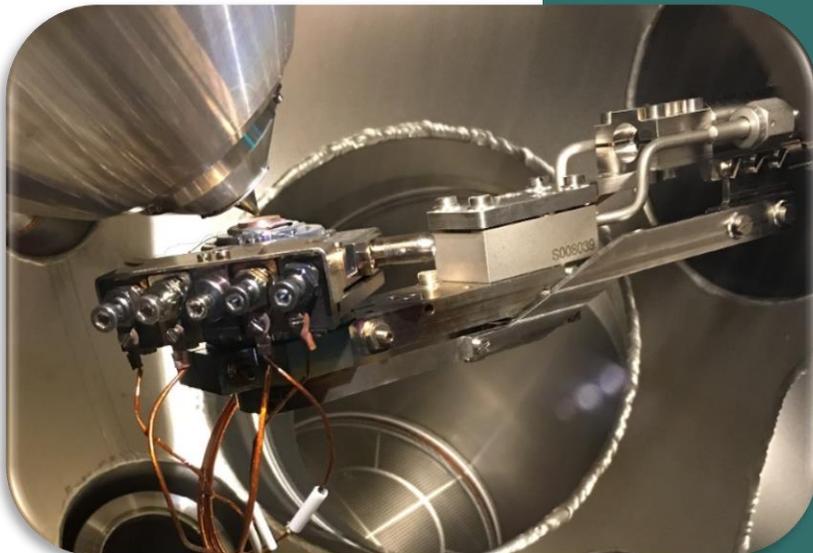
## 2. Objetivos

---

solamente dos años, por lo que tuve ocasión de participar en la puesta a punto de diversos equipos y técnicas auxiliares, en especial la espectrometría de masas simultánea a los experimentos de APXPS y también sistemas de evaporación, LEED, PID para calentamiento automático de las muestras, etc.

# 3

## Técnicas y protocolo experimental





### 3.1. Técnicas utilizadas

#### 3.1.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica es una poderosa técnica de análisis cuantitativo no destructivo, sensible exclusivamente a las primeras capas de la superficie de los sólidos (20-30 Å), lo que permite obtener información sobre las propiedades químicas, físicas y electrónicas de los mismos. La espectroscopia de fotoemisión permite estudiar la estructura electrónica de superficies, en concreto la densidad de estados ocupados. La característica más importante de esta espectroscopia cuando se aplica al estudio de catalizadores es que permite diferenciar distintos estados de oxidación y coordinación de los átomos en la superficie de la muestra, así como el estudio de perfiles de composición. Esta técnica fue desarrollada por el científico sueco Kai Siegbahn, quien demostró su uso como una herramienta analítica y fue galardonado con el premio nobel en 1981 [1].

El concepto de espectroscopia fotoelectrónica está basado en el efecto fotoeléctrico. Cuando una muestra es irradiada con fotones de energía  $h\nu$  (generalmente entre 100-2000 eV), se emiten electrones desde su superficie. Dependiendo de la energía utilizada, se distinguen dos tipos diferentes de espectroscopia: i) la fotoemisión en la región ultravioleta (espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta, UPS) que permite la emisión de los electrones de la banda de valencia y ii) la fotoemisión por rayos X (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS) que permite la emisión de los electrones procedentes de niveles internos [2].

##### 3.1.1.1. Descripción del proceso de fotoemisión: Modelo de tres pasos

El modelo teórico más extendido para la interpretación del proceso de fotoemisión es el llamado “modelo de tres pasos”, desarrollado por Berglund y Spicer en 1964 [3]. El modelo de tres pasos supone que los estados inicial y final del electrón excitado son estados propios del sólido semi-infinito (funciones de

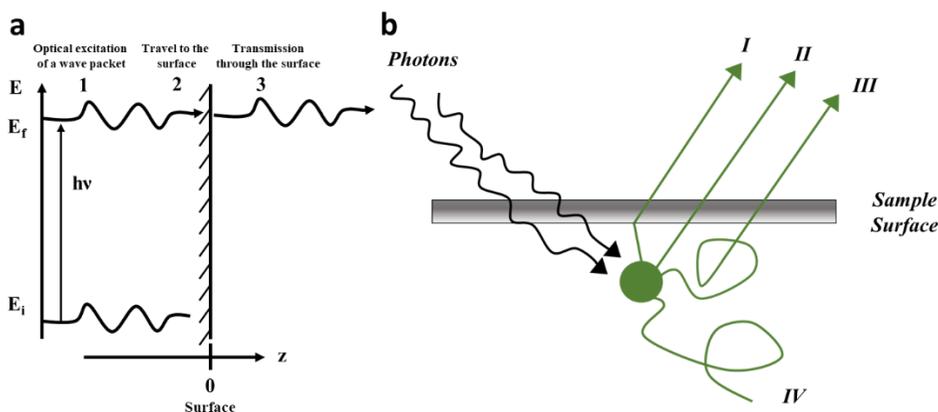
### 3. Técnicas y protocolo experimental

Bloch, aproximación de electrones independientes) y la intensidad de fotoemisión cumple:

$$I \propto \sum_{f,i} | \langle t_f | \Phi_f | H_{int} | \Phi_i \rangle |^2 \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde  $\Phi_f$  y  $\Phi_i$  son los estados final e inicial del electrón,  $t_f$  es el coeficiente de transmisión del estado final a través de la barrera de potencial de la superficie y  $H_{int}$  es el operador dipolar de la transición óptica.

Este modelo descompone el proceso de fotoemisión en tres etapas, como se muestra en la Figura 3.1a, que son tratadas de modo independiente mediante ciertas aproximaciones:



**Figura 3.1.** (a) Modelo de los tres pasos del proceso de fotoemisión y (b) distintas posibilidades de dispersión de los electrones fotoemitidos.

#### 1-Fotoionización:

Si un átomo absorbe la energía de un fotón y es suficientemente elevada, éste puede ionizarse y provocar así la emisión de un electrón de un orbital atómico determinado desde un estado. En este paso se supone que se conserva la energía del fotón.

#### *2-Transporte del fotoelectrón hacia la superficie:*

Este paso consiste en el desplazamiento del electrón desde el lugar de la excitación hasta la superficie del sólido. El modelo de tres pasos solo tiene en cuenta los electrones cuyo camino libre medio es mayor que la distancia desde el lugar donde se produce la excitación hasta la superficie, es decir, los electrones que no han sufrido colisiones inelásticas y que originan el pico principal de fotoemisión. En realidad, durante su desplazamiento hasta la superficie, los electrones pueden interactuar con otros electrones, sufriendo un cambio en energía y momento, con la consiguiente pérdida de información sobre el estado inicial. Estos electrones dan lugar a una intensidad de fondo y a estructuras adicionales en el espectro de fotoemisión, como se muestra en la Figura 3.1b.

- I) Dispersión elástica de electrones que han escapado sin sufrir pérdida de energía. Originan el pico principal de fotoemisión.
- II) Dispersión inelástica de electrones que han perdido energía cinética en su camino hacia la superficie del sólido. Tales pérdidas de energía cinética pueden ser debidas a interacciones electrón-fonón (ensanchamiento), electrón-electrón (transiciones inter e intrabanda, pocos eV) que dan lugar a los llamados satélites “shake-up” y “shake-off”, o transición de plasmón electrónico (pocos eV hasta 30 eV). Este tipo de interacciones dan lugar a ensanchamiento de picos o a satélites extrínsecos.
- III) Electrones que han sufrido muchos procesos de dispersión inelástica y han perdido la información energética del estado inicial. Son los llamados electrones secundarios.
- IV) Electrones que han perdido demasiada energía debido a procesos de dispersión inelástica y no pueden salir a la superficie.

#### 3-Escape del electrón al vacío (atravesando la superficie):

La aproximación más sencilla y utilizada para simplificar esta etapa del proceso es la aproximación de electrones libres para el estado final. Una vez los

### 3. Técnicas y protocolo experimental

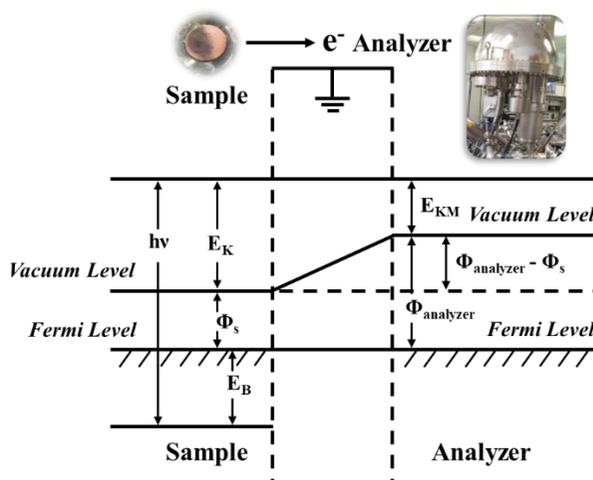
electrones llegan a la superficie, tienen que superar la barrera de potencial, llamada la función de trabajo de la muestra,  $\Phi_s$ . La función de trabajo es la energía mínima requerida para mover un electrón desde el nivel de Fermi al vacío.

#### 3.1.1.2. Ecuación del efecto fotoeléctrico

La energía del fotoelectrón emitido viene dada por la ecuación 3.2, donde  $E_K$  (o KE) es la energía cinética del electrón expulsado,  $h\nu$  la energía de fotón incidente,  $E_B$  (o BE) la energía de ligadura o de enlace del electrón del núcleo y  $\Phi_s$  la función de trabajo de la muestra [4]:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (\text{ec. 3.2})$$

La energía de ligadura está definida como la energía necesaria para liberar electrones de sus orbitales atómicos. En un metal, generalmente la BE es medida respecto del nivel de Fermi. Durante una medida, el portamuestras y el analizador permanecen en contacto eléctrico y en contacto a tierra para evitar que la superficie de la muestra se cargue. En el caso de muestras metálicas, en esta configuración, el nivel de Fermi de la muestra y del analizador están alineados (Figura 3.2).



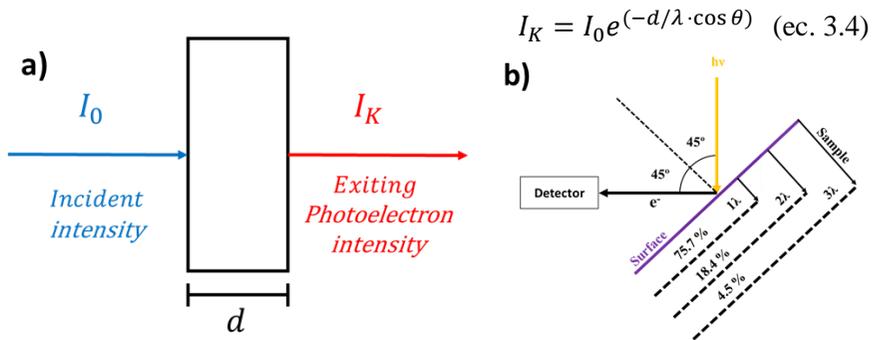
**Figura 3.2.** Representación esquemática de los niveles de energía durante una medida. La muestra y el espectrómetro están conectados a tierra para alinear los niveles de Fermi.

Entonces, para calcular la energía de ligadura a partir de la energía cinética medida con el analizador, no necesitamos conocer la función de trabajo de la muestra, sólo se necesita tener en cuenta la función de trabajo del analizador,  $\Phi_{analyzer}$ :

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_{analyzer} \quad (\text{ec. 3.3})$$

### 3.1.1.3. Profundidad de análisis

La espectroscopia de fotoemisión se caracteriza por su sensibilidad superficial. De acuerdo con la ley de Beer (Figura 3.3.a y ecuación 3.4) el número de electrones ( $I_K$ ) que atraviesan un sólido sin pérdida de energía cinética frente al número total de electrones incidentes ( $I_0$ ), viene dado por la siguiente expresión que es función exponencial del espesor de muestra ( $d$ ), longitud de atenuación de los electrones (IMFP,  $\lambda$ ) y del ángulo de emisión ( $\theta$ ). El ángulo de emisión es el ángulo entre la normal a la muestra y la dirección del eje del analizador.



**Figura 3.3.** (a) Esquema de la Ley de Beer y (b) esquema representativo de la profundidad de escape.

La profundidad de escape de un electrón en un material se define como la distancia normal a la superficie de la muestra para la cual la probabilidad de que escape sin perder energía es  $1/e$ .

Para  $\theta = 0^\circ$  (máxima profundidad de escape) más del 97% de los electrones emitidos provienen de profundidad menor que  $3\lambda$  (Figura 3.3b), por lo que la profundidad de análisis en fotoemisión se aproxima como [5]:

$$P. \text{ análisis (nm)} = 3 \cdot \lambda \text{ (nm)} \cdot \cos\theta \quad (\text{ec. 3.5})$$

Cabe destacar que, para una detección rasante, la sensibilidad superficial se acentúa.

#### 3.1.1.4. Efectos de estado final en fotoemisión de niveles internos

El proceso de fotoemisión origina un estado final en el que falta un electrón con respecto al estado inicial, y por tanto se miden siempre energías correspondientes a ese estado final, que se pueden relacionar con las energías en el estado inicial mediante ciertas aproximaciones y consideraciones teóricas. La BE de un electrón se define (ec. 3.6) como la diferencia de energías entre el estado inicial,  $E_{\text{inicial}}(n)$ , átomo con  $n$  electrones, y el estado final,  $E_{\text{final}}(n-1)$ , átomo con  $n-1$  electrones (ion) y un fotoelectrón libre [6]:

$$E_B = E_{\text{final}}(n-1) - E_{\text{inicial}}(n) \quad (\text{ec. 3.6})$$

Las energías totales no son fáciles de calcular, por lo que es necesario hacer aproximaciones. La aproximación de Koopman, asocia las energías de enlace de electrones de valencia e internos medidas por fotoemisión, con las energías orbitales calculadas por medio de las ecuaciones de Hartree Fock para orbitales moleculares o atómicos ( $E_B(k) \cong -\mathcal{E}(k)$ ).

Esta aproximación no tiene en cuenta que cuando se emite un electrón de un orbital, los demás electrones se reajustan debido a la presencia del hueco para minimizar la energía (relajación), dando lugar a un desplazamiento,  $E_R$ , de unos 10-30 eV de BE:

$$E_B(k) \cong -\mathcal{E}_k - E_R \quad (\text{ec. 3.7})$$

Los efectos debidos al diferente apantallamiento electrónico para cada sistema durante esa relajación se conocen como efectos de estado final y pueden dar lugar a estructuras adicionales y a satélites intrínsecos en el espectro de fotoemisión.

En un sólido, esta energía de relajación se aproxima por la energía de polarización electrostática alrededor del hueco. De hecho, la creación de un punto de carga (hueco) en un dieléctrico polarizará el volumen de alrededor. Un esquema de la situación sería la nube de apantallamiento que rodea la carga positiva. La energía asociada con el apantallamiento extra es:

$$\Delta E^R = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (1 - \epsilon_r^{-1}) \frac{e^2}{2r_0} \quad (\text{ec. 3.8})$$

donde  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa estática,  $e$  es la carga electrónica y  $r_0$  es el radio de detección efectivo.

#### 3.1.1.5. Efectos de estado inicial en fotoemisión de niveles internos: desplazamiento químico

La energía de enlace de un electrón depende de su entorno químico. En la investigación de superficies por medio de XPS, normalmente no existe interés en averiguar la energía de enlace absoluta de un electrón en un nivel interno en particular, sino en el cambio de energía de enlace para un mismo electrón en diferentes entornos químicos, el llamado desplazamiento químico. Las energías de los electrones en niveles internos están determinadas principalmente por la fuerza de interacción electrostática de Coulomb con otros electrones y el potencial de atracción del núcleo. Cambios en el entorno químico del estado inicial del átomo, previo al proceso de fotoemisión, causan una redistribución espacial de los electrones de valencia, los cuales influyen en la energía de enlace de los niveles internos.

El desplazamiento químico puede analizarse mediante un modelo físico simple: si se considera una carga puntual  $e^-$  rodeada por la carga de los electrones de valencia a una distancia  $r$  (aproximadamente la distancia desde el núcleo), el teorema de Gauss nos dice que el desplazamiento químico,  $\Delta\epsilon_i$  cumple:

$$\Delta\epsilon_i \propto \frac{C\delta q}{r} \quad (\text{ec. 3.9})$$

donde  $C$  es una constante  $> 0$  y  $\delta q$  es la transferencia de carga hacia el ligando. Si  $\delta q$  es  $> 0$ , entonces el átomo pierde carga al unirse a un ligando más electronegativo, la energía del estado inicial disminuye, si  $\delta q < 0$  entonces el átomo se carga al unirse a un ligando menos electronegativo, la energía del estado inicial aumenta.

Los desplazamientos químicos son fácilmente observables e interpretables en espectros de XPS. Los átomos de un estado de oxidación positivo más alto exhiben una energía de enlace más alta debido a la interacción coulombica entre el electrón fotoemitido y el núcleo iónico. Esta capacidad de discriminar entre diferentes estados de oxidación y entornos químicos es una de las principales ventajas de la técnica XPS.

#### *3.1.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en condiciones cercanas al ambiente (APXPS)*

Durante décadas se ha demostrado el gran poder de la espectroscopia fotoelectrónica en ciencia de superficies en ultra alto vacío (UHV). Debido a la fuerte interacción de los fotoelectrones con las moléculas de gases, esta técnica siempre ha sido utilizada en UHV ( $\sim 10^{-9}$  mbar) para lograr el máximo recorrido medio de los electrones, lo que se traduce en un mayor número de electrones que llegan al analizador. Pero no solo es interesante medir las muestras en UHV, sino que también es interesante medir ciertas muestras expuestas a ciertos gases. Esto ha sido vital en las últimas décadas para la evolución y el desarrollo de la catálisis heterogénea. En la década de los 70 se empezó a investigar la manera de medir muestras gaseosas, líquidas o sólidas (expuestas a algún gas) mediante la introducción de celdas de gases con bombeo diferencial dentro de la cámara de vacío principal para preservar la baja presión en el resto de la cámara de análisis.

Varios grupos de investigación se basaron en el bombeo diferencial para seguir mejorando y adaptando sus equipos. Siegbahn y col. diseñaron un espectrómetro de fotoelectrones para estudios de fase gas [7] y un espectrómetro

para estudios de líquidos [8]. Joyner y col. desarrollaron un espectrómetro de alta presión para la investigación de superficies sólidas que fue eventualmente comercializado [9], y Ruppender y col. desarrollaron un sistema de bombeo diferencial para estudios catalíticos [10]. Kelly y col. describieron un sistema diferencial operando a 0.02 mbar usando una fuente de rayos X convencional y lentes electrostáticas para mejorar el número de cuentas [11].

Todos estos avances fueron necesarios para el desarrollo de los equipos más novedosos en grupos de APXPS pioneros como los pertenecientes a los sincrotrones de Berkeley (ALS) y de Berlín (BESSY), donde utilizan un sistema de lentes electrostáticas para focalizar los fotoelectrones fotoemitidos a través de varias aberturas. Combinando varias etapas de bombeo diferencial con el sistema de lentes electrostáticas se incrementa considerablemente la transmisión de los analizadores adaptados para trabajar con alta presión [12].

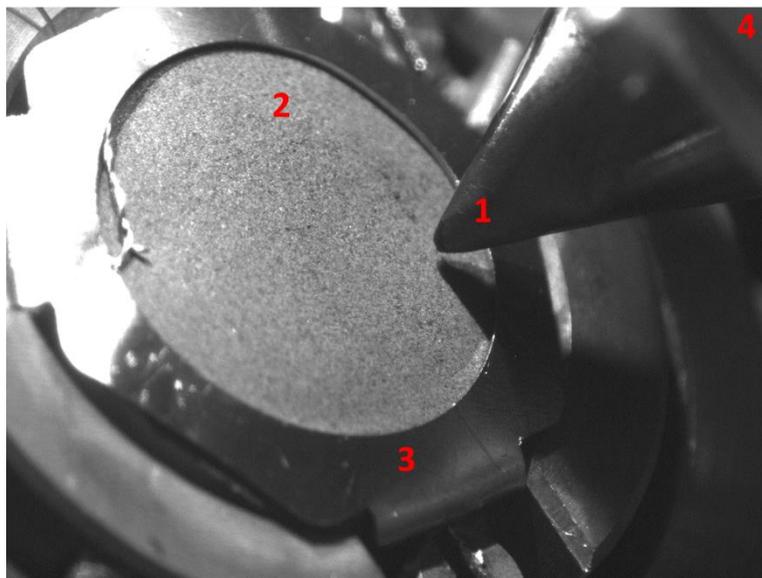
Además, con la llegada de las fuentes de radiación sincrotrón de tercera generación, los progresos y logros en esta técnica de APXPS han sido mayores. Estas fuentes suministran un flujo de fotones mucho más alto que los rayos X convencionales y las fuentes de radiación sincrotrón de segunda generación. El alto flujo de fotones implica un flujo muy grande de fotoelectrones, y las medidas de APXPS se vuelven mucho más factibles a pesar de la gran pérdida de intensidad de fotoelectrones debido a la dispersión inelástica por contacto con la atmosfera de gases.

Los electrones fotoemitidos viajan a través de la fase gas y experimentan colisiones elásticas e inelásticas con las moléculas del gas. El IMFP ( $\lambda$ ) depende de la energía incidente y de la presión del gas. El número de cuentas de los electrones detectados decrece exponencialmente con el aumento de la presión, indicando la necesidad de acortar el camino que recorren los electrones hacia la entrada del bombeo diferencial [13]. Es por ello por lo que, en los instrumentos actuales, la muestra está muy cerca de la abertura (Figura 3.4), llamada nozzle, a una distancia igual o menor al IMFP de los fotoelectrones en el gas. Un sistema de

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

bombeo diferencial separa la cámara de análisis del analizador para disminuir rápidamente la presión y disminuir la colisión. Como se ha mencionado con anterioridad, la característica clave de este nuevo diseño es la adición de lentes electrostáticas dentro de las etapas del bombeo diferencial. Esto hace posible que lleguen al analizador el mayor número posible de electrones que de otro modo se perderían en las aberturas del bombeo diferencial debido a la naturaleza divergente de sus trayectorias.



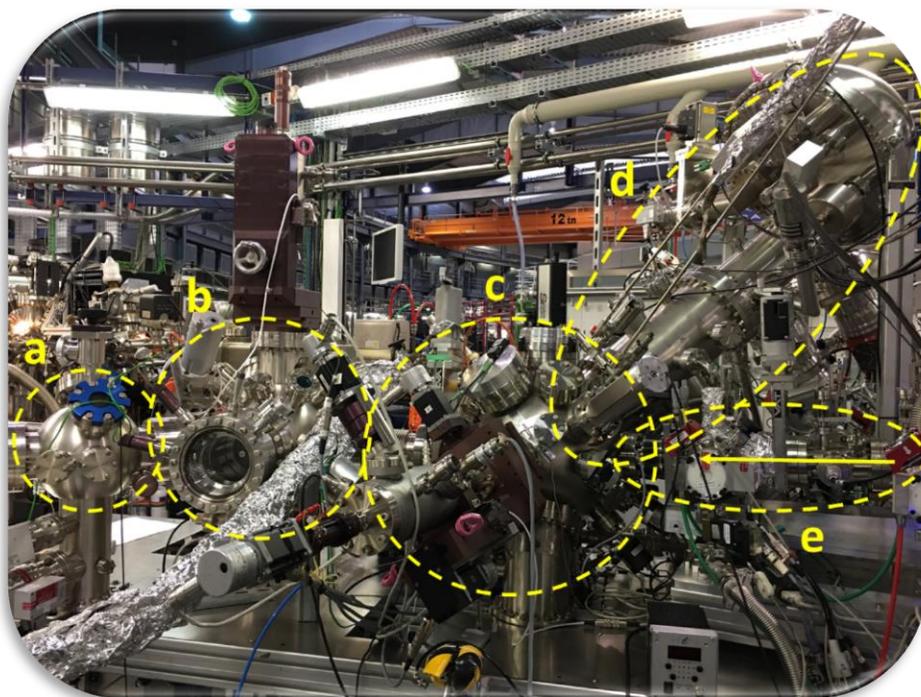
**Figura 3.4.** Imagen tomada de la cámara de análisis en la estación APXPS en condiciones de medida. (1) Abertura (nozzle), (2) muestra, (3) portamuestras y (4) primera etapa de bombeo diferencial.

En el apartado siguiente, se detalla más a fondo la estación APXPS y el funcionamiento del espectrómetro fotoelectrónico utilizado durante la tesis en el sincrotrón ALBA de Barcelona.

#### 3.1.1.7. Estación APXPS (NAPP) en el sincrotrón ALBA

La estación [14] consta de 5 partes principales (Figura 3.5), la cámara “load lock” (a), la precámara o cámara de preparación (b), la cámara de análisis (c), el analizador (d) y el sistema de entrada de fotones (e). La transferencia de

muestra entre las tres primeras cámaras se realiza mediante una barra de transferencia magnética. La cámara “load lock” o de entrada rápida permite la entrada de muestras al sistema desde presión atmosférica hasta presiones  $10^{-8}$  mbar en cuestión de media hora.



**Figura 3.5.** Imagen de la estación de fotoemisión APXPS (NAPP). (a) Cámara “Load lock”, (b) cámara de preparación, (c) cámara de análisis, (d) analizador y (e) sistema de entrada de fotones.

La cámara de preparación tiene como función la producción y/o pretratamiento de muestras antes de ser transferidas a la cámara de análisis y está compuesta por varios componentes como un cañón de iones, un equipo de difracción de baja energía (LEED), varias válvulas de fuga y un manipulador manual. Con el cañón de iones podemos llevar a cabo el decapado de la superficie de muestras, proceso muy utilizado en ciencia de superficies para la limpieza de muestras. Con el LEED se puede determinar la estructura de la superficie de materiales monocristalinos mediante bombardeo con un haz colimado de electrones de baja energía (20–500 eV) y se observan los electrones difractados

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

como puntos en una pantalla fluorescente [15]. Muy útil también en ciencia de superficies. Las válvulas de fuga nos permiten introducir gases en la cámara. Uno de los más utilizados en esta cámara es el Ar ya que nos permite hacer ciclos de decapado para la limpieza de muestras junto con el cañón de iones. El manipulador nos permite mover la muestra en varios ejes pudiendo así transferir la muestra tanto a la cámara de análisis como a la cámara “load lock”, nos permite orientar la muestra hacia el cañón de iones para llevar a cabo el decapado o hacia el LEED. Esta cámara, además tiene varias bridas en las cuales también podemos acoplar equipos, por ejemplo, un evaporador.

En la cámara de análisis se llevan a cabo los experimentos. Consta de un manipulador de 5 ejes automatizado, de varias válvulas de fugas mediante las cuales se introducen gases. Como se ha visto en el apartado anterior, la cámara de análisis está conectada mediante una abertura (nozzle) con el analizador y mediante otra abertura está conectada a la entrada del haz de fotones procedentes del anillo principal. En la cámara de análisis se pueden realizar experimentos en UHV, con gases hasta 20 mbar y sometiendo las muestras a temperaturas de hasta 1000 °C.

El analizador PHOIBOS 150 NAP [16] consta de tres etapas de bombeo diferencial con lentes electrostáticas para dirigir los electrones a través de las aberturas entre ellas (Figura 3.6). Por lo tanto, el concepto de diseño proporciona cuatro etapas separadas por aberturas. La primera etapa de bombeo (“prelentes”) está separada de la cámara de análisis por una boquilla (nozzle) con un orificio de 0.3 mm en la punta que maximiza el bombeo diferencial y baja la presión al rango de  $10^{-3}$  mbar a unas 300 micras. La primera etapa y la segunda están separadas por una abertura con un diámetro de 4 mm. Entre estas dos etapas hay una válvula que permite un sellado de alto vacío. En esta segunda etapa se encuentran las primeras lentes electrostáticas del analizador. En esta etapa se puede acoplar un analizador de gases residual (RGA, “residual gas analyzer”) con el objetivo de estudiar la evolución de los productos de reacción. La cuarta etapa de bombeo comprende el hemisferio y el detector. El detector de electrones funciona a presiones de hasta

$10^{-7}$  mbar, y la máxima diferencia de presión posible entre la cámara de análisis y el analizador son aproximadamente siete órdenes de magnitud. El analizador es un analizador de tipo hemisférico de  $180^\circ$  con un radio medio de 150 mm y está equipado con un sistema de detección del tipo multichanneltron con 9 channeltrons.

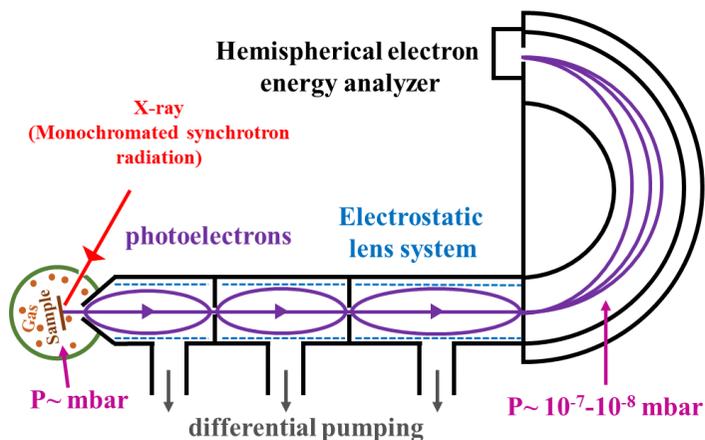


Figura 3.6. Esquema del analizador PHOIBOS 150 NAP.

El sistema de entrada de fotones conecta la cámara de análisis con el sistema óptico y consta también de varias etapas de bombeo diferencial. La cámara de análisis opera en el rango de los mbar y la línea de luz del sincrotrón, que es nuestra fuente de rayos X, debe operar en condiciones de UHV.

### 3.1.2. Espectroscopia Infrarroja (IR)

La región del infrarrojo abarca desde la zona del visible hasta la región de las microondas. La mayoría de las moléculas absorben radiación debido a transiciones en sus estados vibracionales y rotacionales. Para que esto sea posible es necesario que las moléculas sean polares o que se produzca una variación en el momento dipolar de las mismas como consecuencia de los cambios vibracionales o rotacionales que experimenten al interactuar con la radiación IR [17].

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

La radiación infrarroja del espectro electromagnético se suele dividir en tres regiones debido a las diferencias de energía y al carácter de las transiciones involucradas en cada caso. En la Tabla 3.1 se indican las regiones del infrarrojo:

**Tabla 3.1.** Regiones del infrarrojo [17].

<i>Región</i>	<i>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Longitud de onda</i>	<i>Tipo de transición</i>
<b>Infrarrojo cercano (NIR)</b>	4000-12800	2500-780 nm	Vibración (sobretonos y combinación)
<b>Infrarrojo medio (MIR)</b>	400-4000	25-0.25 μm	Vibración + rotación (fundamentales)
<b>Infrarrojo lejano (FIR)</b>	10-400	1-0.025 mm	Rotación, vibración esqueleto

La zona del MIR corresponde básicamente a transiciones fundamentales entre los estados vibracionales de más baja energía hasta el primer estado excitado. En el NIR se producen las transiciones correspondientes a la excitación de un modo normal de vibración al segundo estado excitado o superiores (sobretonos) o cuando el fotón de radiación excita simultáneamente dos o más modos de vibración (bandas de combinación). El FIR se caracteriza por la aparición de bandas de absorción correspondientes a torsión a baja frecuencia y rotación interna en líquidos y vibraciones de red en sólidos.

En un espectro IR aparecen una serie de bandas a una longitud de onda determinada que se corresponden con la absorción de la radiación IR a esa energía (es decir, longitudes de onda) que está asociada con el modo de vibración característica de grupos funcionales característicos del compuesto químico. En la Tabla 3.2 se recogen algunas de las frecuencias de algunos enlaces y grupos funcionales más característicos en química.

Por ello, el espectro IR permite la identificación de grupos funcionales mediante la comparación de dicho espectro con los existentes en la bibliografía científica. La transmisión IR obedece la ley de Lambert-Beer [18]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b_0 \cdot c \quad (\text{ec. 3.10})$$

donde A es la absorbancia,  $I_0$  es la intensidad radiante que entra en la celda, I es la intensidad que sale de la celda,  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción,  $b_0$  es el camino óptico y c es la concentración de las moléculas que absorben, por lo que es una técnica cuantitativa.

**Tabla 3.2.** Frecuencias de los enlaces y grupos funcionales más característicos en química [17].

Enlace	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
$\equiv\text{C-H}$	3300	-C-I	500
$=\text{C-H}$	3020	-O-H	3600
-C-H	2960	-S-H	2570
-C $\equiv$ C-	2050	-N-H	3350
-C=C-	1650	-P=O	1295
-C-C-	900	-S=O	1310
-C=O	1700	$\equiv\text{C-H}$ (angular)	700
-C $\equiv$ N	2100	$=\text{CH}_2$ (angular)	1100
-C-F	1100	-CH <sub>3</sub> (angular)	1000
-C-Cl	650	-CH <sub>2</sub> (angular)	1450
-C-Br	560	C $\equiv$ C-H (angular)	300

La espectroscopia infrarroja siempre ha jugado un papel importante en la caracterización de catalizadores heterogéneos, ya que permite estudiar la interacción entre las moléculas adsorbidas y el catalizador. Una de las grandes ventajas de esta técnica es su capacidad para analizar materia en cualquier estado, ya sea líquido, pasta, polvo, fibras, etc.

En el campo de estudio de la presente tesis doctoral, la catálisis heterogénea, los espectros de IR de los catalizadores nos dan información muy valiosa sobre el material. En la mayoría de los casos, se pueden extraer conclusiones generales que conciernen a grupos hidroxilo y algunas especies estables en superficie, tales como sulfatos, grupos -oxo, etc. Sin embargo, los espectros IR de la muestra no nos proporciona información sobre la naturaleza de

### 3. Técnicas y protocolo experimental

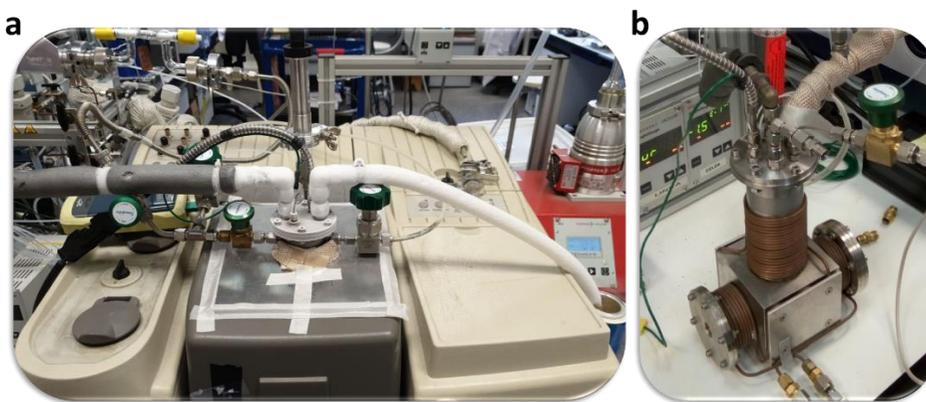
---

los centros activos del catalizador, los cuales juegan un papel fundamental en el comportamiento catalítico del material. Los espectros IR tampoco proporcionan mucha información acerca de la acidez y basicidad del material. Además, tampoco se podría diferenciar entre especies bulk o superficiales. Todos estos problemas pueden ser resueltos introduciendo moléculas sonda, que interactúan con los centros en la superficie del catalizador alterando el espectro IR y proporcionando, de manera indirecta, información acerca de las propiedades, localización y concentración de los centros superficiales [19].

Las moléculas sonda pueden ser clasificadas en función de su habilidad para determinar: (i) la acidez de los sitios superficiales, (ii) la basicidad de los sitios superficiales y (iii) las vacantes de oxígeno. Por ejemplo, el MeOH se utiliza para la determinación de los tipos de vacantes de oxígeno. El amoníaco y la piridina, que son dos bases fuertes, se emplean para interactuar con cationes y grupos hidroxilos ácidos, proporcionando información sobre acidez Lewis y Brønsted. El CO es una base débil y por ello muy sensible a su coordinación con centro Lewis y ácidos. El uso de CO como molécula sonda está basado en su adsorción no reactiva donde los estados de oxidación y la coordinación de iones metálicos pueden ser determinados en base a la frecuencia de vibración del enlace C≡O y la estabilidad del complejo carbonilo correspondiente. Al tratarse de una base débil, que presenta una adsorción baja con los centros Lewis y grupos hidroxilo del catalizador, los estudios de adsorción de CO se llevan a cabo a bajas temperaturas (~ -160 °C) [19].

A lo largo de la presente tesis doctoral, se han llevado a cabo experimentos utilizando CO como molécula (Capítulos 4 y 5) con el fin de estudiar los centros activos superficiales de los catalizadores. Estos experimentos mencionados se han llevado a cabo en el ITQ de Valencia en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nexus 8700 FTIR, que cuenta con un detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS) y con un sistema óptico basado en el interferómetro de Michelson (Figura 3.7a), y utilizando una celda de IR (Figura 3.7b) fabricada en el ITQ que permite realizar experimentos in situ sometiendo a las muestras a

condiciones de temperatura entre  $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , condiciones de vacío del orden de  $1\cdot 10^{-4}$  mbar y presión atmosférica, entre otros. Es importante destacar la importancia de llevar a cabo reacciones in situ, pues permiten detectar intermedios, mecanismos, rutas y cinética de reacción. Además, a la salida de la celda IR se puede conectar un espectrómetro de masas o un cromatógrafo de gases con el fin de seguir la evolución de la reacción y obtener así información complementaria a los espectros IR.



**Figura 3.7.** (a) Espectrómetro Thermo Nicolet Nexus 8700 y (b) celda IR utilizada en los experimentos referentes a los Capítulos 4 y 5.

#### 3.1.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información estructural y química de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico. El análisis se realiza directamente sobre el material a analizar y es una técnica no destructiva, ya que la superficie del material no se ve alterada tras el análisis.

Esta técnica está basada en el efecto Raman. Este fenómeno fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928. Fruto de ello, recibió el premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones

### 3. Técnicas y protocolo experimental

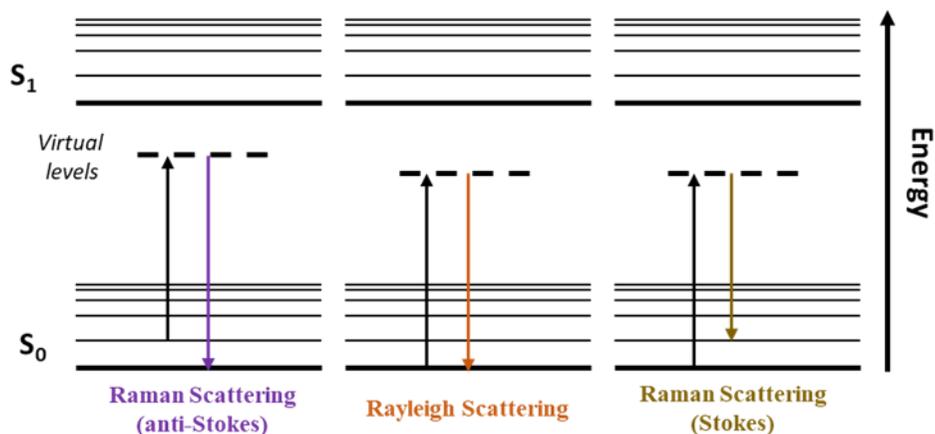
---

moleculares. Los estudios que llevó a cabo [20] se inspiraron en los trabajos realizados previamente por Rayleigh.

El análisis está basado en la incidencia de un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre la muestra y examinar la luz dispersada por dicha muestra. Cuando los fotones del haz de luz inciden sobre la muestra con una energía  $h \cdot \nu_0$ , mayor a la diferencia energética entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, la mayor parte de los fotones atraviesan la muestra, pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada  $10^{11}$  incidentes). Es decir, el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional (o rotacional) no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón. La frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Se distinguen los siguientes casos [17]:

- Dispersión de Rayleigh: cuando se produce la dispersión de un fotón a la misma frecuencia que el fotón incidente (choque elástico). La molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes de la colisión y el fotón tiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que el incidente. No aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada.

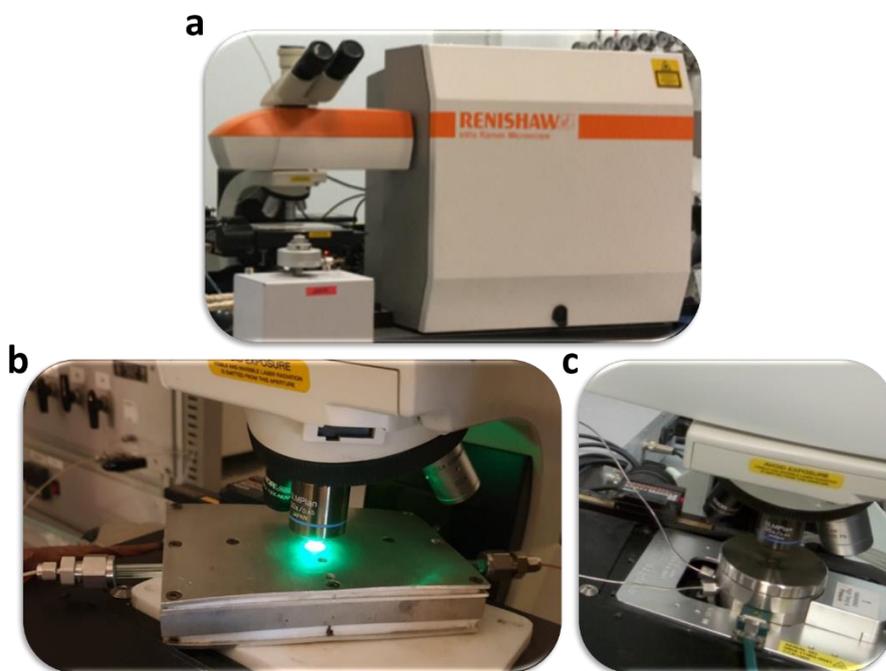
- Dispersión inelástica: cuando el fotón dispersado lo hace a una frecuencia distinta de la del fotón incidente (choque inelástico). Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a un estado de energía permitido mayor al que tenía inicialmente y se conoce como dispersión Raman Stokes. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del fotón incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, es decir, que la molécula se encontraba inicialmente en un estado vibracional de mayor energía que el fundamental y que tras la colisión el fotón es dispersado. Se conoce como dispersión Raman anti-Stokes (Figura 3.8).



**Figura 3.8.** Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

En ciertas muestras, debido su naturaleza química, se produce la absorción de luz (fluorescencia) pudiendo llegar solapar con las bandas Raman. Por este motivo suelen emplearse fuente de radiación menos energéticas, para evitar así este fenómeno de fluorescencia.

Los experimentos in situ que se han realizado a lo largo de la presente tesis doctoral (Capítulos 4 y 5), se han llevado a cabo en el ITQ mediante el empleo de un espectrómetro Renishaw Raman “Reflex” (Figura 3.9a) y el empleo de celdas de reacción in situ (Figura 3.9b y c), pudiendo trabajar hasta temperaturas de 1000 °C. Hay que destacar de nuevo la importancia de llevar a cabo experimentos in situ de reducción, reacción, etc, pues esta técnica puede proporcionar información sobre la estabilidad de productos, intermedios, mecanismos y cinética de reacción. Además, a la salida de las celdas Raman in situ se puede acoplar un espectrómetro de masas o un cromatógrafo de gases con el objetivo de seguir la evolución de los productos y así tener información complementaria a los espectros Raman.



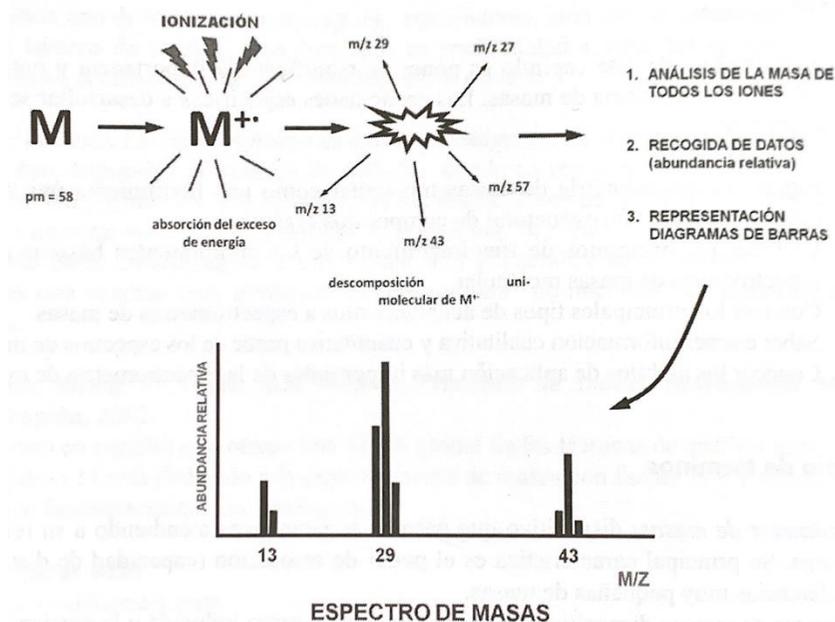
**Figura 3.9.** (a) Equipo Renishaw Raman “Reflex”, (b) celda Raman diseñada en ITQ y (c) celda comercial Linkam CCR1000.

#### 3.1.4. Espectrometría de Masas (MS)

La espectrometría de masas es una técnica analítica muy poderosa y de aplicación general. Los espectros de masas proporcionan información sobre la estructura de especies moleculares complejas, las relaciones isotópicas de los átomos presentes en las muestras, y la composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos e inorgánicos en muestras complejas.

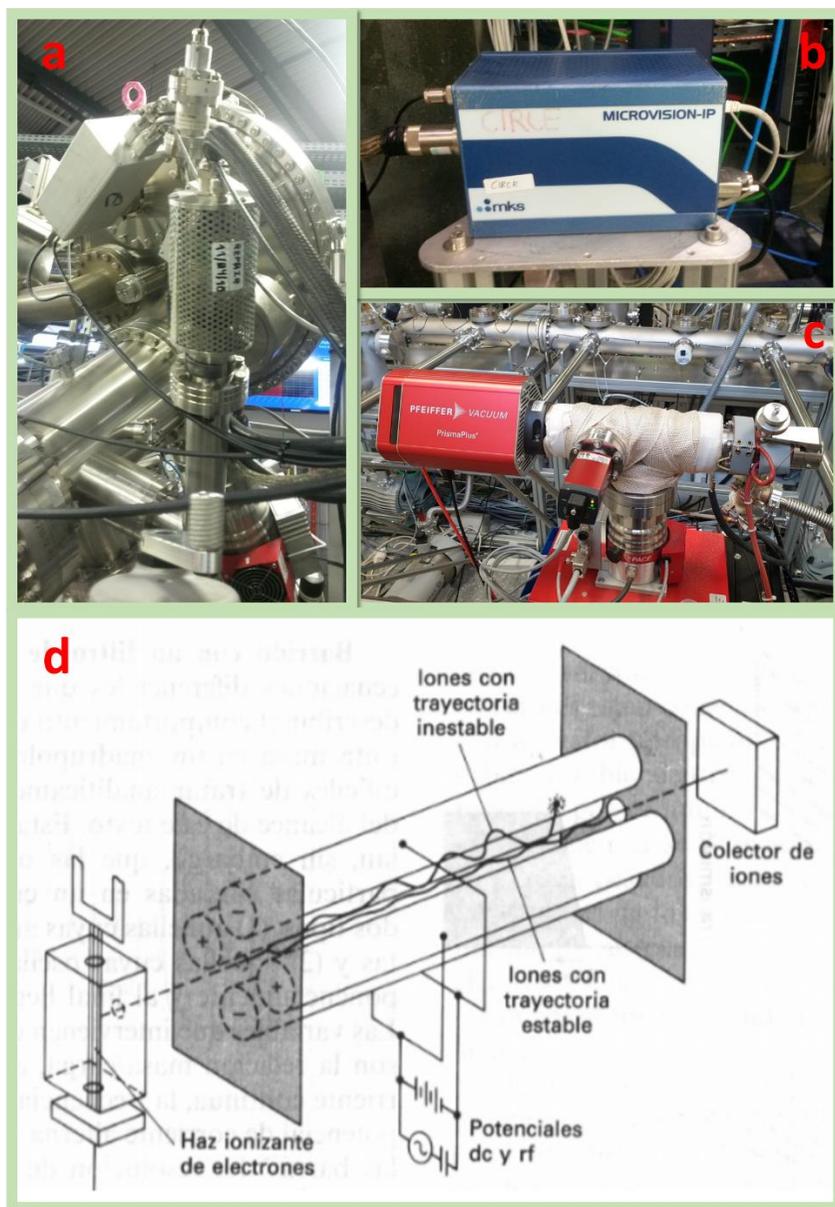
Para la obtención de un espectro de masas se requieren varias etapas fundamentales (Figura 3.10): (i) ionización del analito; (ii) descomposición molecular del analito ionizado en iones con diferentes relaciones masa/carga ( $m/z$ ), donde  $m$  es el número másico (i.e. número de protones + número de neutrones) y  $z$  es el número de carga, (i.e. carga de la partícula dividida por la carga de un protón); (iii) separación y cuantificación individual de los iones de acuerdo a su valor  $m/z$ ; y (iv) representación de los datos obtenidos de acuerdo a su relación

masa/carga. Es por ello que un espectrómetro de masas se encuentra compuesto de una fuente de ionización, de un analizador de masas y de un detector de iones junto con un sistema de tratamiento de datos [17].



**Figura 3.10.** Esquema general de la obtención de un espectro de masas: (i) ionización del analito, (ii) descomposición molecular del analito ionizado, (iii) separación y cuantificación y (iv) representación de los datos [17].

En esta tesis se han utilizado dos espectrómetros de masas (Figura 3.11) para el análisis de los productos de reacción de diferentes fabricantes, un RGA (Residual Gas Analyzer) *Microvision* de MKS acoplado a la segunda etapa del analizador de XPS de la estación APXPS (NAPP) de ALBA, y un equipo Pfeiffer Vacuum Prima Plus utilizado en el ITQ. Ambos contaban con un analizador de masas de tipo cuadrupolo (Figura 3.11) y para los experimentos se utilizó el detector de multiplicación de electrones. En ambos casos se trabajó en el modo MID “multi ion detection” que permite analizar masas preseleccionadas.



**Figura 3.11.** (a) Conexión del espectrómetro de masas a la segunda etapa del analizador PHOIBOS 150 NAP en la estación APXPS del sincrotrón ALBA, (b) RGA Microvision-IP de mks instrument conectado a la estación APXPS y (c) espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum Prima Plus utilizado en el ITQ. (d) Esquema característico de un analizador cuadrupolo [17].

## 3.2. Protocolo experimental

### 3.2.1. Síntesis de los catalizadores empleados

#### 3.2.1.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

Los catalizadores ternarios CuZnGa y CuZnGa-OH con la misma composición química (Cu/Zn/Ga = 65/25/10 wt %) fueron sintetizados por nuestros colaboradores (grupo LEPABE de la Universidade do Porto) empleando un procedimiento de co-precipitación reportado en literatura [21]. Se emplearon varias sales precursoras de metales ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ) y diferentes agentes de precipitación (bicarbonato de amonio para la muestra CuZnGa y NaOH para CuZnGa-OH) con el fin de modular la dispersión y el tamaño de partícula de cobre en los catalizadores finales.

#### 3.2.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y $\text{ZrO}_2$ (Capítulo 5)

Las muestras estudiadas en este capítulo fueron sintetizadas por nuestros colaboradores del grupo LEPABE de la Universidad de Oporto siguiendo el protocolo reportado en literatura [22]. Los soportes de  $\text{ZrO}_2$  fueron obtenidos por precipitación de nitrato de zirconio con hidróxido de amonio. Para estabilizar la fase cristalina cúbica del soporte  $\text{ZrO}_2$  añadieron nitrato de itrio, para el soporte monoclinico no fue necesario a adición de este compuesto. Las muestras fueron llamadas  $\text{ZrO}_2\text{-m}$  (fase monoclinica) y  $\text{ZrO}_2\text{-c}$  (cúbica). Los catalizadores monometálicos de Pd (4 wt.% de Pd) fueron preparados por impregnación húmeda de los soportes utilizando una disolución de acetato de paladio en cloroformo. Las muestras fueron nombradas Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$  y Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-c}$ . Los catalizadores bimetalicos (20 wt.% de Cu y 4 wt.% de Pd) fueron preparados por impregnación de cobre, utilizando nitrato de cobre, sobre los catalizadores monometálicos de Pd. Las muestras fueron se llamaron CuPd/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$  y CuPd/ $\text{ZrO}_2\text{-c}$ .

#### 3.2.1.3. Catalizador CeCu (Capítulo 6)

Este catalizador (90 % p/p en CeO<sub>2</sub> y 10 % p/p en CuO) fue sintetizado por nuestros colaboradores del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla empleando el método de co-precipitación. Emplearon dos soluciones acuosas de Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O y Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O trabajando a pH = 9 [23].

### 3.2.2. Técnicas de caracterización a escala de laboratorio

#### 3.2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Las medidas de difracción de rayos X de los catalizadores basados en CuZnGa (Capítulo 4) y de los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5) fueron realizadas en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractor X'PERT PRO de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se utilizó una radiación de rayos X de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 420 mm, y se utilizó una rendija fija de 1/4°. El rango de medida fue de 25.0° a 80.0° (2 $\theta$ ), con un paso de 0.033° (2 $\theta$ ) y un tiempo de medida de 450 segundos por paso.

Los experimentos de reducción in situ de los catalizadores basados en Cu, Zn y Ga y PdCu/ZrO<sub>2</sub> se llevaron a cabo en el ITQ en una cámara de reacción Anton Paar XRK-900 instalada en el difractor. Se siguieron los siguientes pasos: (i) flujo de 45 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> + 15 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> a temperatura ambiente, (ii) calentamiento en flujo de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (45 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> y 2.4 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>) hasta 200 (catalizadores CuZnGa)/300 °C (catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>) con una rampa de 3 °C·min<sup>-1</sup> (cogiendo espectros a 30, 100, 200 y 300 °C estabilizando 15 min a cada temperatura); (iii) bajada de temperatura en flujo de N<sub>2</sub> (45 mL·min<sup>-1</sup>) estabilizando a 300, 200, 100 y 30 °C y (iv) flujo de 45 mL de N<sub>2</sub> + 15 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

#### 3.2.2.1.1. Cálculo del tamaño de cristal de los catalizadores a partir de la ecuación de Scherrer

Para determinar el tamaño de cristal en los catalizadores reducidos in situ (Capítulo 4), se ha utilizado la ecuación 3.11, conocida como ecuación Scherrer:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{ec. 3.11})$$

donde  $\tau$  es el tamaño del dominio cristalino o tamaño de cristal ( $\text{\AA}$ ),  $K$  es la constante de Scherrer (para los cálculos se ha utilizado un valor de 0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $1.5406 \text{ \AA}$ ). Para el cálculo del parámetro  $\beta$  se requiere la ecuación 12:

$$\beta = B^2 - b^2 = FWHM^2 - \left(\frac{2\pi \cdot 2\theta \cdot 0.0026}{360}\right)^2 \quad (\text{ec. 3.12})$$

donde  $B$  o  $FWHM$  es la anchura de pico a mitad de altura,  $b$  es el ensanchamiento instrumental y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

El tamaño de partícula medio de los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH, reducidos in situ, ha sido calculado a partir de los picos principales ( $2\theta = 43.2, 50.3$  y  $73.9^\circ$ ) de  $\text{Cu}^0$  (JCPDS No. 70-3038).

#### *3.2.2.2. Espectroscopia Raman*

Los espectros fueron grabados utilizando un láser de 514 nm de excitación en un espectrómetro Renishaw Raman (“Reflex”) equipado con un detector CCD. La potencia del láser en las muestras fue de 25 mW, y por cada espectro se tomaron un total de cinco adquisiciones consecutivas. Los estudios in situ fueron llevados a cabo en una celda de reacción Linkam CCR1000 (Figura 3.9c) introduciendo 50 mg de catalizador.

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

#### 3.2.2.2.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

Las muestras fueron inicialmente reducidas en flujo de H<sub>2</sub> (10 mL·min<sup>-1</sup>) a 200 °C durante 3h con una rampa de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Tras la reducción, la muestra fue enfriada en Ar hasta 180 °C y sometida a un flujo de 3.75% H<sub>2</sub>O/Ar (2 h) obtenido haciendo burbujear Ar (17 mL·min<sup>-1</sup>) a través de un saturador con H<sub>2</sub>O a 25°C. Tras haber expuesto al catalizador a condiciones húmedas, se introdujo un flujo de 2.5% MeOH/Ar mediante el empleo de un saturador burbujeando Ar como gas portador (17 mL·min<sup>-1</sup>) a 25 °C. En ambos casos los experimentos se llevaron a cabo manteniendo una temperatura de muestra de 180 °C.

#### 3.2.2.2.2. Catalizadores de PdCu/ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5)

Los soportes calcinados ZrO<sub>2</sub>-m y ZrO<sub>2</sub>-c fueron medidos en contacto directo con la atmósfera del laboratorio. Las muestras PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c fueron inicialmente tratadas en flujo de Ar (20 mL·min<sup>-1</sup>) hasta 300 °C utilizando una rampa de 10 °C·min<sup>-1</sup>. A esta temperatura, se introdujo H<sub>2</sub> (20 mL·min<sup>-1</sup>) en la celda durante 3 horas. Tras la reducción, las muestras fueron enfriadas utilizando una rampa de 10 °C·min<sup>-1</sup> hasta 180 °C utilizando Ar (20 mL·min<sup>-1</sup>). Tras 20 min de limpieza en Ar a 180 °C, se llevó a cabo la reacción MSR dosificando MeOH y H<sub>2</sub>O al mismo tiempo utilizando dos saturadores diferentes utilizando Ar como gas portador con un flujo total de 34 mL·min<sup>-1</sup> guardando una relación molar MeOH:H<sub>2</sub>O de 1:1.5. Para el estudio de ciclo H<sub>2</sub>O-MeOH sobre el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m, se llevó a cabo el mismo protocolo de reducción. Tras la reducción se introdujo cada reactivo por separado (flujo de 3.75% H<sub>2</sub>O/Ar y de 2.5% MeOH/Ar) y se llevó a cabo una limpieza en Ar (20 mL·min<sup>-1</sup>) a 180 °C entre la dosificación de H<sub>2</sub>O y MeOH.

#### *3.2.2.3. Espectroscopia infrarroja (IR)*

Los espectros fueron adquiridos con un espectrómetro Nexus 8700 FTIR utilizando un detector DTGS y con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda IR que permite trabajar en el rango de presiones de

$10^{-6}$ -1000 mbar y a temperaturas entre  $-176$  °C y  $500$  °C. La celda está conectada a un sistema de vacío acoplado a un sistema de dosificación de gases y conectada en línea a un espectrómetro de masas para el análisis de los gases residuales. Los experimentos se realizaron en transmisión, para lo cual la muestra fue prensada en discos de  $\sim 10$  mg y  $\sim 0.05$  mm de espesor.

#### 3.2.2.3.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

Para los estudios de titración usando CO como molécula sonda, las muestras se redujeron con un flujo de  $H_2$  ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a  $200$  °C con una rampa de  $10$  °C $\cdot\text{min}^{-1}$  durante 3 h. Tras la reducción, se evacuó el  $H_2$  de la celda y se sometió a condiciones de vacío ( $\sim 10^{-4}$  mbar) durante 1 h a  $300$  °C y después se enfrió la muestra hasta  $-160$  °C bajo condiciones dinámicas de vacío. El CO fue dosificado a  $-160$  °C y se fue incrementando la presión (0.4-8.5 mbar). Los espectros IR fueron guardados tras cada dosificación.

Para los experimentos en los cuales se llevó a cabo la reacción in situ seguido de una titración con CO, las muestras fueron reducidas utilizando flujo de  $H_2$  ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y calentando hasta  $200$  °C (3 h) con una rampa de  $10$  °C $\cdot\text{min}^{-1}$ . Tras la reducción, los catalizadores fueron enfriados hasta  $180$  °C en flujo de  $N_2$  ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) con una rampa de  $10$  °C $\cdot\text{min}^{-1}$  durante 40 min. Los reactivos fueron introducidos en la celda IR mediante el empleo de dos saturadores diferentes con un flujo total de  $34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  manteniendo una proporción molar MeOH:H<sub>2</sub>O de 1:1.5. Después de 1 hora de reacción, las muestras fueron enfriadas hasta  $100$  °C en flujo de  $N_2$  ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) con una rampa de  $10$  °C $\cdot\text{min}^{-1}$ . Tras 30 minutos en flujo de  $N_2$  a  $100$  °C, se realizó vacío mediante el empleo de una bomba turbomolecular ( $10^{-6}$  mbar) durante un tiempo de 30 minutos. Más tarde, las muestras fueron enfriadas hasta  $-160$  °C en vacío dinámico y CO fue introducido en la celda de infrarrojo a dosis crecientes (0.4-8.5 mbar).

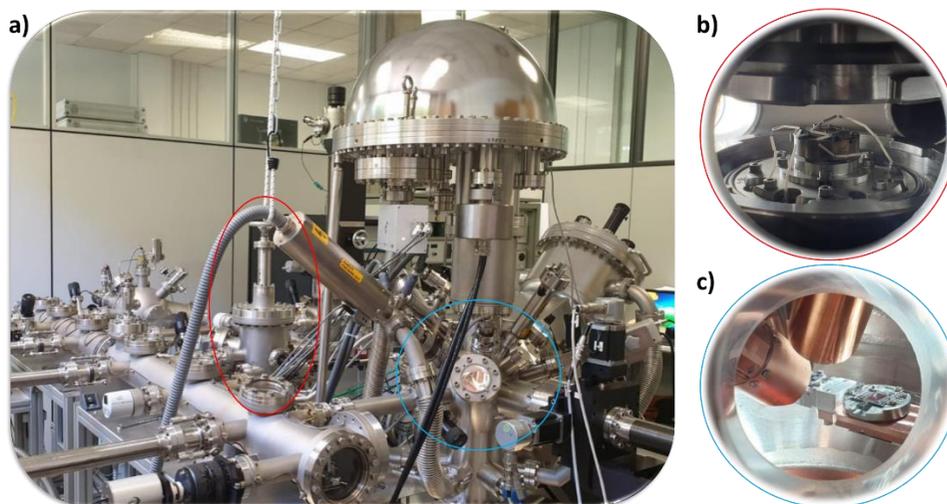
#### 3.2.2.3.2. Catalizadores basados en Pd,Cu y ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5)

Los soportes y los catalizadores fueron reducidos siguiendo los siguientes pasos: (i) calentamiento de la muestra en flujo de H<sub>2</sub> (10 mL·min<sup>-1</sup>) hasta 300 °C con una rampa de 10 °C·min<sup>-1</sup> y manteniendo la temperatura 2 horas y (ii) enfriamiento de la muestra hasta 240 °C en H<sub>2</sub> (mismo flujo) durante 2 horas. Después del proceso de reducción, el H<sub>2</sub> fue evacuado de la celda y se realizó vacío mediante el empleo de una bomba turbomolecular (10<sup>-6</sup> mbar) durante un tiempo de 30 minutos. Tras ello, las muestras fueron enfriadas en vacío dinámico hasta -160 °C y CO fue introducido en la celda de infrarrojo a dosis crecientes. Los estudios MSR fueron llevados a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para los catalizadores basados en CuZnGa.

Los productos de reacción fueron analizados utilizando un espectrómetro Pfeiffer Vacuum Prima Plus (Figura 3.11c) operando en el modo MID. Los valores de m/z analizados fueron 31 para el MeOH, 2 para H<sub>2</sub>, 18 para H<sub>2</sub>O, 44 para CO<sub>2</sub> y 28 para CO. El tratamiento de datos ha sido cualitativo, estableciendo relaciones de los productos frente a uno de los reactivos alimentados.

#### *3.2.2.4. XPS a escala de laboratorio*

Los espectros de XPS de los distintos catalizadores fueron medidos utilizando un espectrómetro SPECS con un detector 150MCD-9 e irradiando la muestra con una fuente de rayos X de AlK $\alpha$  (1486.6 eV). Los espectros fueron grabados utilizando una energía de paso de analizador de 30 eV y una potencia de los rayos X de 50 W para evitar la fotoreducción de las especies de cobre. La presión en la cámara de análisis fue alrededor de 1·10<sup>-9</sup> mbar. Los experimentos “quasi in situ” fueron llevados a cabo en un reactor HPCR (Figura 3.12b), del inglés “High Pressure Catalytic Reactor”, conectado a la cámara principal de análisis XPS (Figura 3.12c) mediante UHV. Para ello, las muestras fueron previamente prensadas, en forma de discos de 5 mm de diámetro y ubicados en un portamuestras de acero inoxidable de SPECS.



**Figura 3.12.** (a) Sistema XPS a escala de laboratorio (ITQ) empleado en los estudios, (b) interior del reactor HPCR e (c) interior de la cámara de análisis.

#### 3.2.2.4.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

Se realizaron dos tipos diferentes de experimentos XPS, trabajando en diferentes condiciones de reacción en el HPCR. En el primero se llevó a cabo la reacción MSR y en el segundo se realizaron pulsos de H<sub>2</sub>O-MeOH y MeOH-H<sub>2</sub>O. Tras los experimentos, las muestras fueron sometidas a UHV y transferidas a la cámara de análisis para su posterior medida XPS.

El procedimiento experimental mediante el cual se llevó a cabo la reacción MSR fue: i) reducción en H<sub>2</sub> (10 mL·min<sup>-1</sup>) a 200 °C durante 3 h y a presión atmosférica, ii) bajada de temperatura a 180 °C en flujo de Ar (10 mL·min<sup>-1</sup>) durante 15 min y iii) reacción MSR (2 h) a 180 °C a presión atmosférica, dosificando una corriente de MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1.5 relación molar) mediante el empleo de dos saturadores diferentes (flujo total 34 mL·min<sup>-1</sup>) utilizando Ar como gas portador. A la salida del reactor, se conectó una jeringa de 50 mL mediante la cual se extraían los productos de reacción (a un tiempo determinado) de la conducción de salida del reactor para ser analizados por cromatografía de gases en un equipo Bruker 450 GC equipado con un TCD, una columna Mol Sieve 5A y

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

utilizando Ar como gas portador. En este experimento se determinó el tiempo de máxima producción de  $H_2$  (4 min) para posteriormente realizar el mismo procedimiento, pero cortando la reacción a 4 min y a 120 min y transfiriendo el catalizador del reactor a la cámara de análisis, obteniendo así información del nivel interno Cu2p y de los electrones auger CuLVV en la etapa inicial de reacción (4 min) y en estado estacionario (2 h).

Para los experimentos de pulsos alternos, el protocolo experimental llevado a cabo fue: i) reducción en  $H_2$  ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h y a presión atmosférica, ii) bajada a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de Ar ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante 15 min, iii) flujo de  $3.75\% H_2O/Ar$  mediante el empleo de un saturador burbujeando Ar a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  como gas portador ( $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante 30 min, manteniendo una temperatura de muestra de  $180^\circ\text{C}$  y iv) y flujo de  $2.5\% MeOH/Ar$  mediante el empleo de un saturador burbujeando Ar a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  como gas portador ( $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min. Tras cada dosificación de  $H_2O$  o  $MeOH$ , el catalizador fue trasladado en UHV a la cámara de análisis. Los espectros de XPS fueron calibrados utilizando como referencia el pico de C1s ( $284.5 \text{ eV}$ ).

#### 3.2.2.4.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y $ZrO_2$ (Capítulo 5)

Los experimentos de MSR llevados a cabo en el HPCR del equipo XPS sobre los catalizadores basados en Pd y Cu soportados sobre  $ZrO_2$  se realizaron siguiendo el siguiente protocolo: (i) reducción en flujo de  $H_2$  de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  calentando la muestra con una rampa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y manteniendo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  la temperatura durante 3 horas, (ii) bajada de temperatura a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de Ar ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante 15 min y (iii) reacción MSR (2 h) a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  a presión atmosférica, dosificando una corriente de  $MeOH:H_2O$  (1:1.5 relación molar) mediante el empleo de dos saturadores diferentes (flujo total  $34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) utilizando Ar como gas portador. Tras reacción las muestras fueron evacuadas a  $10^{-9}$  mbar y transferidas a la cámara de análisis para su medida XPS. Los espectros de XPS fueron calibrados utilizando como referencia el pico de C1s ( $284.5 \text{ eV}$ ).

#### 3.2.3. Técnica de caracterización a nivel sincrotrón (APXPS)

##### 3.2.3.1. Protocolo experimental APXPS

Los experimentos APXPS se llevaron a cabo en la estación NAPP del sincrotrón ALBA (rango de energía de fotones de 100-2000 eV). Los espectros se midieron con un analizador PHOIBOS 150 NAP de SPECS. El tamaño del haz de rayos X sobre la muestra fue de  $100 \times 30$  (HxV)  $\mu\text{m}^2$ . Los espectros se adquirieron a una energía de paso de 20 eV y una hendidura de salida de 20  $\mu\text{m}$ . La resolución energética total en las condiciones de medida fue mejor que 0.3 eV. Las muestras se presentaron y se montaron en un portamuestras que permite el calentamiento resistivo hasta unos 700 °C. La temperatura se monitorizó en todo momento utilizando un termopar de tipo K siempre en contacto directo con la muestra. Los gases fueron introducidos en la cámara de análisis mediante el uso de válvulas de fuga. Los reactivos MeOH y H<sub>2</sub>O fueron previamente sometidos a ciclos de limpieza o desgasificación, que consiste en eliminar el gas existente en el líquido. Se realizó mediante un método de congelación del líquido y posterior bombeo, método denominado “freeze-pump-thaw cycling”. Los productos de reacción fueron analizados utilizando un RGA Microvision-IP de instrumentos MKS, situado en la segunda etapa del analizador (ver Figura 3.11b).

##### 3.2.3.1.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

Se utilizaron diferentes energías de fotón incidentes permitiendo así analizar la muestra a diferentes profundidades, entre 1.6 y 4.4 nm: (i) para el nivel interno Cu2p<sub>3/2</sub> se utilizaron 1200, 1386 y 1800 eV; (ii) 1200, 1290 y 1800 eV para Zn2p<sub>3/2</sub>; (iii) 1290 y 1386 eV para Ga2p<sub>3/2</sub>; (iv) 1200 y 1386 eV para los electrones auger del cobre CuLVV y (v) 700 eV para el nivel interno O1s. Para el análisis de la fase gas, los espectros de los niveles internos O1s y C1s fueron adquiridos alejando la muestra del nozzle y utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV. Los valores de BE de los espectros fueron calibrados con el C1s (284.5 eV). Las profundidades mencionadas anteriormente fueron calculadas utilizando el programa QUASES-IMFP-TPP2M [24] que estima la longitud de atenuación de

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

los electrones mediante el algoritmo de Tanuma, Powell y Penn (TPP2M) [25] utilizando como compuesto modelo el ZnO.

Las muestras (~100 mg) inicialmente fueron reducidas utilizando 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (HiQ minican 5.0 de Linde, pureza  $\geq 99.999\%$ ) durante 3 horas y media a 200 °C. Tras la reducción, la muestra fue enfriada en H<sub>2</sub> hasta 100 °C. Se evacuó el H<sub>2</sub> de la cámara de análisis mediante un sistema de vacío. A 100 °C se introdujo 1 mbar de MeOH (Methanol, Reag. Ph. Eur, Panreac, pureza  $\geq 99.8\%$ ) y 1.5 mbar de H<sub>2</sub>O (LC-MS Ultra CHROMASOLV®, Fluka - Sigma Aldrich). Se calentó la muestra hasta 180 °C (temperatura de reacción) y se mantuvo la reacción durante 4 horas.

Para los experimentos con resolución temporal, se introdujo 1.0 mbar de MeOH en la cámara de análisis a 180 °C seguido de 1.5 mbar de H<sub>2</sub>O. Inmediatamente después de la dosificación de agua, el nivel interno O1s fue grabado en modo secuencial con un tiempo de adquisición por scan de 1.6 min y utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV. Debido a la atenuación de la señal XPS durante el modo de adquisición secuencial, el espectro dibujado en la Figura 4.6 del Capítulo 4 ha sido calculado relativo a dos espectros diferentes, (a) O1s a tiempo 0 y (b) a tiempo 3.2 min. La energía de fotón incidente fue calibrada utilizando la posición del nivel de Fermi. Los valores de m/z utilizados para la identificación de cada reactivo/producto fueron: 31 para MeOH; 2 para H<sub>2</sub>; 18 para H<sub>2</sub>O; 44 para CO<sub>2</sub> y 28 para CO.

#### 3.2.3.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5)

Se utilizaron energías de fotón incidentes  $h\nu = 500$  eV para los niveles internos Pd3d+Zr3p y 1150 eV para el nivel interno Cu2p, lo cual nos permitió estudiar la muestra a una profundidad de análisis ~1.5 nm. Para el análisis de la fase gas, los espectros de los niveles internos O1s y C1s fueron adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV alejando la muestra del nozzle. Además, los niveles internos Pd3d+Zr3p del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m fueron adquiridos también con la energía de fotón incidente  $h\nu = 773$  eV. Para este catalizador se

medió también el nivel Zr3d con una energía incidente  $h\nu = 500$  eV. Los valores de BE de los espectros fueron calibrados con el C1s (284.5 eV). La profundidad de análisis se calculó utilizando el valor de IMFP obtenido en el software QUASES-IMFP-TPP2M [24] para el ZrO<sub>2</sub>.

Se redujeron las muestras (~100 mg) en atmósfera de H<sub>2</sub> durante 2 horas a 300 °C. Se dosificó 1.0 mbar de H<sub>2</sub> (HiQ minican 5.0 de Linde, pureza  $\geq 99.999$  %) en la cámara de análisis mediante la utilización de una válvula de fuga de UHV. Después del proceso de calentamiento a 300 °C, los catalizadores se enfriaron a 100 °C en H<sub>2</sub>. A 100 °C, se paró la dosificación de H<sub>2</sub> y se evacuó la cámara de análisis. A esta temperatura, 1.0 mbar de MeOH (metanol, Reg. Ph. Eur, Panreac, pureza  $\geq 99,8\%$ ) y 1.5 mbar de H<sub>2</sub>O (LC-MS Ultra CHROMASOLV, Fluka, Sigma-Aldrich) se introdujeron en la cámara de análisis mediante el empleo de válvulas de fuga. El catalizador se calentó hasta 180 °C (temperatura de reacción) durante 4 horas. Los valores m/z utilizados en la identificación de cada reactivo/producto fueron 31 para MeOH, 2 para H<sub>2</sub>, 18 para H<sub>2</sub>O; 44 para CO<sub>2</sub> y 28 para CO.

#### 3.2.3.1.3. Catalizador CeCu (Capítulo 6)

Para el análisis de este catalizador (~100 mg) se utilizó una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV para los niveles internos Cu2p y Ce3d y para los electrones auger CuLVV. Para el análisis de la fase gas, se adquirieron espectros de los niveles internos O1s y C1s, utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV y  $h\nu = 500$  eV, respectivamente. Por ello, se pudo estudiar la muestra a una profundidad de análisis de ~1.6 nm. Los valores de BE de los espectros fueron calibrados al C1s. La profundidad de análisis se calculó utilizando el valor de IMFP obtenido en el software QUASES-IMFP-TPP2M [24] para el CeO<sub>2</sub>.

El catalizador CeCu fue sometido a un ciclo de oxidación-reducción con el fin de eliminar impurezas y de reducirlo, respectivamente. La oxidación fue llevada a cabo a 350 °C (1 h) con una rampa de 20 °C/min dosificando 2.0 mbar de O<sub>2</sub> (HiQ minican 4.5 de Linde, pureza  $\geq 99.995$  %). Tras una hora en O<sub>2</sub>, la muestra

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

fue sometida a condiciones de UHV y se introdujo H<sub>2</sub> (HiQ minican 5.0 de Linde, pureza  $\geq 99.999\%$ ). La muestra fue reducida a 360 °C (1h 20 minutos) con 1.5 mbar de H<sub>2</sub>. Tras la reducción, el catalizador fue enfriado en H<sub>2</sub> hasta unos 100 °C. Tras ello, el H<sub>2</sub> fue evacuado de la cámara y la muestra fue sometida a condiciones de UHV. A 100 °C, se dosificó MeOH (Methanol, Reag. Ph. Eur, Panreac, pureza  $\geq 99.8\%$ ) y O<sub>2</sub>. La relación entre los reactivos fue diferente en cada experimento (ver Tabla 6.3) por lo que, para cada experimento, los mbar de MeOH y O<sub>2</sub> introducidos fueron diferentes, pero siempre trabajando a una presión total de 2 mbar. Tras la dosificación de los reactivos a 100 °C, se calentó la muestra hasta 360 °C (temperatura de reacción).

En el estudio de modificación del punto de partida del catalizador, éste fue sometido a un ciclo de oxidación-reducción diferente: (i) 1.8 mbar O<sub>2</sub> a 350 °C (4h) y (ii) 2 mbar H<sub>2</sub> a 180 °C (1h) y a 350 °C (1h). Tras la reducción el catalizador fue sometido a condiciones de reacción MeOH:O<sub>2</sub> 1:1. Los valores m/z utilizados en la identificación de cada reactivo/producto fueron 31 para MeOH, 2 para H<sub>2</sub>, 18 para H<sub>2</sub>O; 44 para CO<sub>2</sub>, 28 para CO, 32 para CO<sub>2</sub> y 29 para CH<sub>2</sub>O.

#### 3.2.3.2. Ajustes de los espectros obtenidos

Los niveles internos en XPS usan la nomenclatura n<sub>l</sub> donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico de momento angular y  $j = l + s$  (donde s es el número de momento angular de rotación y puede ser  $\pm 1/2$ ). Todos los niveles internos, excepto los niveles s ( $l = 0$ ) dan lugar a un doblete con los dos estados posibles que tienen diferentes energías de enlace. Esto se conoce como división de órbita giratoria (o acoplamiento j-j) [4,26]. Los picos también tendrán relaciones de área específicas basadas en la degeneración de cada estado de rotación, es decir, el número de diferentes combinaciones de rotación que pueden dar lugar al total j (Tabla 3.3). Estas relaciones se han tenido en cuenta en el análisis de los espectros XPS. Por ejemplo, para los espectros de los niveles internos 2p, donde n es 2 y l es 1, j será  $1/2$  y  $3/2$ . La relación de área para los dos picos del doblete 2p<sub>1/2</sub>:2p<sub>3/2</sub> será 1:2 (correspondiente a 2 electrones en el nivel 2p<sub>1/2</sub> y 4 electrones en el nivel

2p<sub>3/2</sub>). Para todos los ajustes se ha utilizado el software casaXPS (Versión 2.3.16 PR 1.6).

**Tabla 3.3.** Relación de área entre los diferentes dobletes de los niveles internos.

Niveles Orbitales	Valores j	Relación Área
<i>s</i>	1/2	-
<i>p</i>	1/2 y 3/2	1:2
<i>d</i>	3/2 y 5/2	2:3
<i>f</i>	5/2 y 7/2	3:4

#### 3.2.3.2.1. Catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4)

En este capítulo se analizaron los espectros correspondientes a los niveles internos Cu2p, Zn2p y Ga2p. Estos niveles se han ajustado utilizando una función asimétrica Lorentziana, ya que se ha demostrado que los metales suelen presentar una función asimétrica alrededor del pico de energía y típicamente está sesgada con una cola a una energía de enlace más alta debido a las interacciones del hueco creado en el nivel interno tras el proceso de fotoemisión, con los electrones de la banda de conducción [4,27]. El área de la componente referida a 2p<sub>3/2</sub> se ha estimado como el doble que la componente 2p<sub>1/2</sub>, y la separación de BE entre el doblete 2p<sub>3/2</sub>-2p<sub>1/2</sub> se ha estimado en 19.8, 23.1 y 26.9 eV para el Cu, Zn y Ga, respectivamente. En cuanto al fondo de electrones secundarios, se ha utilizado el algoritmo de Shirley, en el cual la intensidad a una energía de enlace dada es proporcional a la intensidad total del área por encima del fondo a energías de enlace inferiores, es decir, el fondo aumenta en proporción al número total de electrones por debajo de su posición en energía de enlace. Este algoritmo es uno de los más utilizados en análisis XPS y da un buen resultado cuando se utiliza para el ajuste de picos aislados [4]. También se analizó la fase gas del nivel interno O1s. Para el ajuste de la fase gas se utilizó una función asimétrica Lorentziana.

#### 3.2.3.2.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5)

En este capítulo se han analizado los niveles internos Cu2p, Zr3d, Pd3d+Zr3p y la fase gas de los niveles O1s y C1s. En todas ellas se ha utilizado el algoritmo de Shirley para el fondo de electrones secundarios. El espectro del nivel interno Cu2p se ha ajustado utilizando una función asimétrica Lorentziana para las especies de cobre metálico mientras que para las de cobre oxidado se ha empleado una función simétrica Gaussiana-Lorentziana GL (m). Esta función describe el producto de una Gaussiana y una Lorentziana, siendo m=0 una función puramente Gaussiana y m=100 una Lorentziana. Para este nivel se ha utilizado una función GL (60). La relación de áreas utilizada entre las componentes del doblete 2p<sub>3/2</sub>:2p<sub>1/2</sub> ha sido 2:1 y la separación de BE de los picos del doblete 2p<sub>3/2</sub>-2p<sub>1/2</sub> se ha estimado en 19.8 eV. Para el nivel interno Zr3d se ha llevado a cabo el ajuste utilizando una función simétrica Gaussiana-Lorentziana GL (60). La relación de área entre cada doblete Zr3d<sub>5/2</sub>:Zr3d<sub>3/2</sub> se ha estimado en 1.5:1 y la separación de BE entre las componentes del doblete en 2.4 eV. Los espectros de los niveles internos Pd3d+Zr3p fueron ajustados empleando una función asimétrica Lorentziana para las componentes referidas a Pd metálico mientras que para las de Pd oxidado se ha empleado una función simétrica Gaussiana-Lorentziana GL (60). La relación de áreas entre cada doblete Pd3d<sub>5/2</sub>:Pd3d<sub>3/2</sub> se ha estimado en 1.5:1 y la separación de BE entre las componentes del doblete en 5.3 eV. Para las componentes Zr3p se utilizó una función simétrica GL (60), la relación de áreas del doblete Zr3p<sub>3/2</sub>:Zr3p<sub>1/2</sub> de 2:1 y la separación de BE entre los picos del doblete ~13.5 eV. Cabe destacar que en los espectros adquiridos de la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV, los electrones auger ZrMNV solapan parcialmente con los niveles Pd3d+Zr3p, es por ello por lo que se añadieron dos componentes adicionales GL (60) con una separación entre ellas de 9.3 eV. La fase gas de los niveles O1s y C1s se han ajustado utilizando una función asimétrica Lorentziana.

#### 3.2.3.2.3. Catalizador CeCu (Capítulo 6)

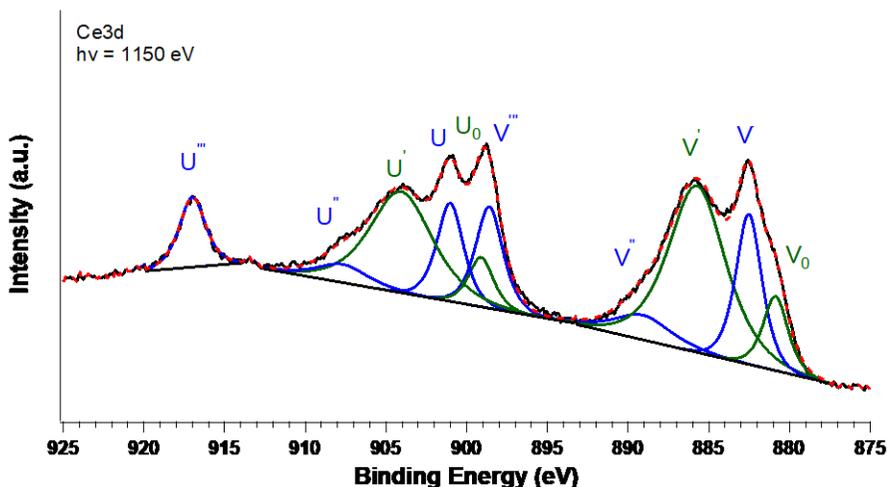
En este capítulo se analizaron los niveles internos Cu2p, Ce3d, y los niveles O1s y C1s correspondientes a la fase gas.

Los niveles internos O1s y C1s de la fase gas se han ajustado utilizando una función asimétrica Lorentziana y empleando el algoritmo de Shirley para el fondo de electrones secundarios. Los espectros de la fase gas se han normalizado por la intensidad en la línea base a altas energías de enlace, para poder comparar las áreas de los ajustes. Los espectros de la fase gas se adquirieron alejando la muestra del cono de entrada del analizador. El nivel interno Cu2p se ha ajustado de igual manera que en los capítulos anteriores, utilizando una función asimétrica Lorentziana para las especies de cobre metálico mientras que para las de cobre oxidado se ha empleado una función simétrica Gaussiana-Lorentziana GL (60), el algoritmo de Shirley para el fondo de electrones secundarios y la relación de áreas utilizada entre las componentes del doblete  $2p_{3/2}:2p_{1/2}$  ha sido 2:1 y la separación de BE entre el doblete  $2p_{3/2}-2p_{1/2}$  se ha estimado en 19.8 eV.

El nivel interno Ce3d está caracterizado por procesos complejos relacionados con el estado final de ocupación del nivel atómico 4f del Ce, cambios en hibridación debido a procesos de oxidación y reordenamiento de los niveles electrónicos seguido de la creación de un hueco. El análisis se ha llevado a cabo basándose en las restricciones descritas por Schierbaum y utilizando la notación de Burroughs [28,29]. Como se puede observar en el ejemplo mostrado en la Figura 3.13, para el ajuste del nivel interno Ce3d se han utilizado 10 componentes simétricas Gaussianas-Lorentzianas GL(60). Como se ha explicado anteriormente, el fondo de los electrones secundarios más utilizado para el ajuste de los espectros es el algoritmo de Shirley, pero no suele dar buen resultado para multipletes con componentes muy separadas en energía, como es el caso del Ce3d, por lo que se optó por un algoritmo lineal. Para las componentes correspondientes al nivel Ce3d<sub>5/2</sub> se ha utilizado la letra V, y para el Ce3d<sub>3/2</sub> la letra U). De las 10 componentes, 3 dobletes Ce3d<sub>5/2</sub>-Ce3d<sub>3/2</sub>, llamados (V-U, V''-U'', y V'''-U'''),

### 3. Técnicas y protocolo experimental

corresponden a cerio estequiométrico (en azul), es decir, cerio en estado de oxidación 4<sup>+</sup> (Ce<sup>4+</sup>) y 2 dobletes Ce3d<sub>5/2</sub>-Ce3d<sub>3/2</sub>, llamados V<sub>0</sub>-U<sub>0</sub> y V'-U', están asociados a especies Ce<sup>3+</sup> (en verde).



**Figura 3.13.** Ejemplo del ajuste APXPS de las componentes del nivel interno Ce3d llevado a cabo sobre el catalizador CeCu en condiciones de reducción (experimento MD).

En el software casaXPS, se estableció una relación de áreas entre las componentes de los dobletes Ce3d<sub>5/2</sub>:Ce3d<sub>3/2</sub> de 1.5:1, es decir, que el área de las componentes V, V'', V''', V<sub>0</sub> y V' es 1.5 veces el área de U, U'', U''', U<sub>0</sub> y U', respectivamente. La diferencia de BE entre las componentes del doblete se estimó en ~18.5 eV. El doblete Ce3d<sub>5/2</sub>-Ce3d<sub>3/2</sub> que presenta el valor más alto de BE, V'''' (~898.5 eV) y U'''' (~917.0 eV), corresponde al estado final Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>O2p<sup>6</sup>. Los multipletes a menores BE V (~882.6 eV) y U (~901.1 eV), V'' (~889.3 eV) y U'' (~907.8 eV), corresponden a procesos en los que el fotoelectrón gana energía debido, en este caso, a la transferencia de electrones deslocalizados a los niveles 4f (“shake-down”) [30] y corresponden a los estados finales Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>O2p<sup>4</sup> y Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>O2p<sup>5</sup>, respectivamente. Los multipletes V<sub>0</sub> (880.7) y U<sub>0</sub> (899.2), y V' (886.0-884.6) y U' (904.4-903.1) están asociados a Ce<sup>3+</sup> y corresponden a los estados finales Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>O2p<sup>6</sup> y Ce 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>O2p<sup>5</sup>, respectivamente. Con el fin de obtener un mejor ajuste, más reproducible y que entre diferentes experimentos y

condiciones fueran comparables, se establecieron unos rangos de valores de anchura a media altura (FWHM). Estos valores se muestran en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Rangos de valores de anchura a media altura (FWHM, eV) de las componentes ajustadas de los espectros XPS del nivel interno Ce3d.

Componente	Rango de valores FWHM (eV)
V <sub>0</sub>	1.70-1.90
V	1.80-2.00
V'	4.00-4.15
V''	3.90-4.10
V'''	1.80-2.00
U <sub>0</sub>	1.70-1.90
U	1.80-2.00
U'	4.35-4.55
U''	3.70-3.90
U'''	1.80-2.00

El porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> resultante del ajuste de las componentes del nivel interno Ce3d se ha calculado mediante el área de las componentes Ce3d<sub>5/2</sub> a partir de las ec. 3.13 y 3.14 [31].

$$Ce^{3+}(\%) = \frac{\sum A_{Ce^{3+}}}{\sum A_{Ce^{3+}} + \sum A_{Ce^{4+}}} = \frac{AV_0 + AV'}{AV_0 + AV' + AV + AV'' + AV'''} \quad (\text{ec. 3.13})$$

$$Ce^{4+}(\%) = \frac{\sum A_{Ce^{4+}}}{\sum A_{Ce^{4+}} + \sum A_{Ce^{3+}}} = \frac{AV + AV'' + AV'''}{AV_0 + AV' + AV + AV'' + AV'''} \quad (\text{ec. 3.14})$$

### 3.2.3.3. Método de cuantificación en XPS

La intensidad de la señal del fotoelectrón de un sólido uniforme semi-infinito viene determinada por [32,33]:

$$I_x = T \cdot D \cdot A \cdot f \cdot \Delta\Omega \cdot \lambda \cdot \sigma_x \cdot N_x \cdot L \quad (\text{ec. 3.15})$$

### 3. Técnicas y protocolo experimental

donde T es la función de transmisión, D es la eficiencia del detector, A es el área analizada, f es el flujo de fotones incidente,  $\Delta\Omega$  es el ángulo de aceptación del analizador,  $\lambda$  es la longitud de atenuación de los electrones (IMFP),  $\sigma$  es la sección transversal, N es la densidad atómica de un elemento X y L es factor de asimetría del orbital que viene dado por  $L=1/4\pi \cdot [1-((\beta/4) \cdot (3\cos^2\psi-1))]$ , donde  $\psi$  es el ángulo entre la dirección de los rayos X y la dirección hacia el analizador y  $\beta$  es el parámetro de asimetría.

Para una cuantificación relativa entre varios elementos:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} \quad (\text{ec. 3.16})$$

donde I es el número de fotoelectrones por segundo en un nivel atómico específico (área bajo el pico de un nivel atómico determinado) y S (o RSF) es el factor de sensibilidad relativo que viene dado por:

$$S = T \cdot D \cdot A \cdot f \cdot \Delta\Omega \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot L \quad (\text{ec. 3.17})$$

Para la cuantificación relativa utilizando espectros tomados en las mismas condiciones, el área analizada, el ángulo de aceptación y la eficiencia del detector son constantes y se anulan. En la estación APXPS del sincrotrón ALBA, el eje del analizador y el vector de polarización de los rayos X forman 54.7°, el ángulo mágico, por lo que el factor de asimetría del orbital L es 1 [32]. Por lo tanto, la fórmula se puede simplificar:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} = \frac{\frac{I_1}{T_1 \cdot D_1 \cdot A_1 \cdot f_1 \cdot \Delta\Omega_1 \cdot \lambda_1 \cdot \sigma_1 \cdot 1}}{\frac{I_2}{T_2 \cdot D_2 \cdot A_2 \cdot f_2 \cdot \Delta\Omega_2 \cdot \lambda_2 \cdot \sigma_2 \cdot 1}} = \frac{\frac{I_1}{T_1 \cdot f_1 \cdot \lambda_1 \cdot \sigma_1}}{\frac{I_2}{T_2 \cdot f_2 \cdot \lambda_2 \cdot \sigma_2}} \quad (\text{ec. 3.18})$$

A continuación, se detalla el procedimiento para el cálculo de cada variable implicada en la ec. 3.18:

#### 3.2.3.3.1. Cálculo de la intensidad (I)

La intensidad del pico se calculó en el programa casaXPS cuantificando el valor del área de las componentes ajustadas para cada nivel interno.

#### 3.2.3.3.2. Cálculo de la longitud de atenuación de los electrones (IMFP)

Este parámetro se define como la distancia media que un fotoelectrón puede recorrer antes de sufrir una colisión inelástica. Hay varias maneras de calcular el IMFP, entre ellas, una de las más utilizada es la fórmula (ec. 3.19) desarrollada por Tanuma, Poweel y Penn (TPP-2M) [34]:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (\frac{C}{E}) + (\frac{D}{E^2})]} \text{ (in \AA)} \quad (\text{ec. 3.19})$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-\frac{1}{2}} + 0.069\rho^{0.1} \quad (\text{ec. 3.20})$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{ec. 3.21})$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (\text{ec. 3.22})$$

$$D = 53.5 - 20.8U \quad (\text{ec. 3.23})$$

$$U = \frac{N_v \rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4} \quad (\text{ec. 3.24})$$

donde, E es la energía cinética (eV);  $E_p$  es la energía de plasmón para electrones libres (eV);  $N_v$  es el número de electrones de valencia por átomo o molécula;  $\rho$  es la densidad ( $\text{g/cm}^3$ ); M es el peso molecular o atómico ( $\text{g/mol}$ );  $E_g$  es la energía banda prohibida (en eV).

Para el cálculo se ha utilizado el programa QUASES-IMFP-TPP2M [24] que permite calcular el IMFP de varios elementos y compuestos inorgánicos. El programa tiene en cuenta todos los parámetros de la fórmula TPP-2M explicados previamente como la energía de banda prohibida, la densidad, el peso molecular y los electrones de valencia.

### 3. Técnicas y protocolo experimental

Para los catalizadores basados en Cu, Zn y Ga (Capítulo 4) se han realizado los cálculos utilizando como fórmula predictiva el ZnO, para los catalizadores Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub> (Capítulo 5) se ha utilizado ZrO<sub>2</sub> como fórmula predictiva y para el catalizador basado en Cu y CeO<sub>2</sub> (Capítulo 6) se ha utilizado CeO<sub>2</sub> como fórmula predictiva.

Los valores de IMFP estimados para los catalizadores de Cu, Zn y Ga se muestran en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Valores estimados de IMFP para los catalizadores basados en Cu, Zn y Ga.

Nivel interno	hν (eV)	BE (eV)	KE (eV)	IMFP (nm)
Zn2p <sub>3/2</sub>	1200	1022	178-172	0.662
Ga2p <sub>3/2</sub>	1290	1118		
Cu2p <sub>3/2</sub>	1200	932	268	0.824
Zn2p <sub>3/2</sub>	1290	1022		
Ga2p <sub>3/2</sub>	1386	1118		
Cu2p <sub>3/2</sub>	1386	932	454	1.145
Zn2p <sub>3/2</sub>	1800	1022	778	1.672
Cu2p <sub>3/2</sub>	1800	932	868	1.812

Los valores de IMFP estimados para los catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub> se muestran en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Valores estimados de IMFP para los catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub>.

Nivel interno	hν (eV)	BE (eV)	KE (eV)	IMFP (nm)
Cu2p <sub>3/2</sub>	1150	932	218	0.674
Pd3d <sub>5/2</sub>	500	335	165-170	0.593
Zr3p <sub>3/2</sub>	500	330		

Los valores de IMFP estimados para el catalizador basado en Cu y CeO<sub>2</sub> se muestran en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Valores estimados de IMFP para el catalizador CeCu.

Nivel interno	h $\nu$ (eV)	BE (eV)	KE (eV)	IMFP (nm)
<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	1150	932	218	0.629
<b>Ce3d<sub>5/2</sub></b>	1150	882	268	0.704

Para los experimentos llevados a cabo a escala de laboratorio utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV se muestran los resultados de IMFP en la Tabla 3.8:

**Tabla 3.8.** Valores estimados de IMFP en los experimentos llevados a cabo en XPS a escala de laboratorio utilizando una fuente de radiación incidente Al $\alpha$  (1486.6 eV).

Exp.	Nivel interno	KE (eV)	IMFP (nm)
<b>CuZnGa</b> (Cap. 4)	Ga2p <sub>3/2</sub>	368.6	0.998
	Zn2p <sub>3/2</sub>	464.6	1.162
	Cu2p <sub>3/2</sub>	554.6	1.312
<b>PdCu/ZrO<sub>2</sub></b> (Cap. 5)	Pd3d <sub>5/2</sub>	1151.6-1156.6	2.080
	Zr3p <sub>3/2</sub>		
	Cu2p <sub>3/2</sub>	554.6	1.212

### 3.2.3.3.3. Cálculo de la sección transversal de fotoionización ( $\sigma$ )

Este parámetro indica la probabilidad de que un fotón origine la emisión de un fotoelectrón de un elemento y orbital dado. Hay varias tablas en las cuales hacen un barrido de la energía de fotón incidente y proporcionan un valor de sección transversal calculado. Las secciones eficaces de fotoionización están tabuladas y se ha utilizado la base de datos disponible en la página web del sincrotrón Elettra [35] basada en los cálculos de J.J. Yeh and I. Lindau [36,37]. Cabe destacar que los valores de esta tabla están tabulados para los niveles internos, no diferencia entre las componentes del doblete, pero se ha tenido en cuenta que la sección transversal del nivel p<sub>3/2</sub> es 2/3 y el nivel p<sub>1/2</sub> es 1/3 de la

sección total del nivel p. Para el nivel  $d_{5/2}$  es  $3/5$  y el nivel  $d_{3/2}$  es  $2/5$  de la sección total del nivel d.

#### 3.2.3.3.4. Función de transmisión

Esta función expresa cómo de eficaz es el transporte de electrones a través del analizador hasta el detector. Depende de la energía cinética del electrón y de la energía de paso utilizada para el analizador. La función de transmisión se puede determinar experimentalmente, aunque en nuestro caso se ha utilizado la función calculada por el fabricante para nuestro analizador. El archivo con la función de transmisión para nuestro analizador se introduce en el programa de adquisición de espectros (Prodigy), lo que permite obtener los espectros ya normalizados por la función de transmisión.

#### 3.2.3.3.5. Cálculo del flujo de fotones

El flujo de fotones se ha medido en la estación APXPS del sincrotrón ALBA mediante la utilización de un fotodiodo. Con el fotodiodo se mide una corriente de electrones debido a la excitación de pares electrón-hueco mediante el haz de fotones. Conociendo la eficiencia cuántica del fotodiodo utilizado y el área del haz de fotones en la muestra, se calcula el flujo de fotones por unidad de área, para cada energía de fotón y para un ancho de banda dado.

#### 3.2.3.3.6. Valores del factor de sensibilidad (RSF) utilizados en el programa casaXPS para la cuantificación relativa entre elementos

Como se ha visto anteriormente, para realizar a cabo una cuantificación relativa entre varios elementos es necesario conocer el área de las componentes a analizar, el flujo de fotones, la longitud de atenuación de los electrones, la sección transversal y la función de transmisión. Estos cálculos pueden hacerse tanto a mano como mediante el software casaXPS. En esta tesis se han llevado a cabo los cálculos de las dos maneras con el fin de corroborar los resultados obtenidos, pero finalmente se han escogido los valores aportados por el programa.

El archivo generado de los espectros XPS contiene la función de transmisión y el programa casaXPS recoge automáticamente esta información, por lo tanto, a la hora de introducir el factor de sensibilidad en el programa no hay que tener en cuenta la función de transmisión. El programa también calcula por defecto el IMFP basándose en la KE de cada pico del nivel interno que se quiera cuantificar. Por todo ello, el factor de sensibilidad a introducir en el programa casaXPS es la multiplicación de la sección transversal del nivel interno que se quiera analizar y el flujo de fotones. En la Tabla 3.9 se muestran los valores del factor de sensibilidad empleados en la cuantificación para los diferentes elementos y experimentos.

**Tabla 3.9.** Valores del factor de sensibilidad utilizados en el programa casaXPS para los experimentos llevados a cabo en la estación APXPS del sincrotrón ALBA.

Exp.	Nivel interno	hν (eV)	KE (eV)	σ (mbarn)	Flujo (Ph/s)	Factor de sensibilidad (RSF)
<b>CuZnGa</b> (Cap. 4)	<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	1200	268	0.39840	2.9676 · 10 <sup>11</sup>	1.18229
	<b>Zn2p<sub>3/2</sub></b>	1290	268	0.37507	2.3591 · 10 <sup>11</sup>	0.88482
	<b>Ga2p<sub>3/2</sub></b>	1386	268	0.35067	1.6838 · 10 <sup>11</sup>	0.59448
<b>PdCu/ZrO<sub>2</sub></b> (Cap. 5)	<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	1150	218	0.44287	3.2411 · 10 <sup>11</sup>	1.43538
	<b>Pd3d<sub>5/2</sub></b>	500	165	1.95060	4.0870 · 10 <sup>11</sup>	7.97288
	<b>Zr3p<sub>3/2</sub></b>	500	170	0.38090	4.0870 · 10 <sup>11</sup>	1.55689
<b>CeCu</b> (Cap. 6)	<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	1150	218	0.44287	3.2411 · 10 <sup>11</sup>	1.43538
	<b>Ce3d<sub>5/2</sub></b>	1150	268	0.81480	3.2411 · 10 <sup>11</sup>	2.64085

Cabe destacar que para experimentos a nivel de laboratorio a lo largo de la tesis se ha utilizado una fuente de radiación AlKα (1486.6 eV) que tiene un flujo constante por lo que, al llevar a cabo una cuantificación relativa, el flujo tampoco se tendría en cuenta y el factor de sensibilidad a introducir en el programa para la cuantificación sería igual a la sección transversal. Los valores de sección transversal para una fuente de radiación incidente de AlKα están tabulados [38] y se muestran en la Tabla 3.10.

### 3. Técnicas y protocolo experimental

**Tabla 3.10.** Valores del factor de sensibilidad utilizados en el programa casaXPS para la cuantificación en XPS a escala de laboratorio utilizando una radiación incidente AlK $\alpha$  (1486.6 eV).

Nivel interno	KE (eV)	$\sigma$ = Factor de sensibilidad (RSF) (13600 barns)
<b>Zn2p<sub>3/2</sub></b>	464.6	18.92
<b>Ga2p<sub>3/2</sub></b>	368.6	21.40
<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	554.6	16.73
<b>Pd3d<sub>5/2</sub></b>	1151.6	9.48
<b>Zr3p<sub>3/2</sub></b>	1156.6	5.14

#### 3.2.3.3.7. Cálculo de la profundidad de análisis

Como se ha explicado en apartados anteriores, la profundidad del análisis se define mediante la ecuación 3.5, donde  $\lambda$ = IMFP y  $\theta$  el ángulo entre la normal a la muestra y la dirección del eje del analizador:

$$P. \text{ análisis (nm)} = 3 \cdot \lambda \text{ (nm)} \cdot \cos\theta \quad (\text{ec. 3.5})$$

En la Tabla 3.11 se muestran los valores de profundidad estimados para los experimentos realizados a nivel de laboratorio. El valor de  $\cos\theta$  en la estación XPS a escala de laboratorio (ITQ) es igual a 1.

**Tabla 3.11.** Valores de profundidad estimados para los experimentos realizados en XPS a escala de laboratorio.

Exp.	Nivel interno	KE (eV)	IMFP (nm)	Profundidad (nm)
<b>CuZnGa</b> (Cap. 4)	<b>Ga2p<sub>3/2</sub></b>	368.6	0.998	3.0
	<b>Zn2p<sub>3/2</sub></b>	464.6	1.162	3.5
	<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	554.6	1.312	3.9
<b>PdCu/ZrO<sub>2</sub></b> (Cap. 5)	<b>Pd3d<sub>5/2</sub></b>	1151.6-1156.6	2.080	6.2
	<b>Zr3p<sub>3/2</sub></b>			
	<b>Cu2p<sub>3/2</sub></b>	554.6	1.212	3.6

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de profundidad estimados para los experimentos realizados a nivel sincrotrón. El valor de  $\cos\theta$  en la estación se estimó en 0.81.

**Tabla 3.12.** Valores de profundidad estimados para los experimentos realizados en la estación APXPS del sincrotrón ALBA.

Exp.	Nivel interno	h $\nu$ (eV)	KE (eV)	IMFP (nm)	Profundidad (nm)
CuZnGa (Cap. 4)	Zn2p <sub>3/2</sub>	1200	178	0.662	1.6
	Ga2p <sub>3/2</sub>	1290			
	Cu2p <sub>3/2</sub>	1200	268	0.824	2.0
	Zn2p <sub>3/2</sub>	1290			
	Ga2p <sub>3/2</sub>	1386			
	Cu2p <sub>3/2</sub>	1386	454	1.145	2.8
	Zn2p <sub>3/2</sub>	1800	778	1.672	4.0
	Cu2p <sub>3/2</sub>	1800	868	1.812	4.4
PdCu/ZrO <sub>2</sub> (Cap. 5)	Cu2p <sub>3/2</sub>	1150	218	0.674	1.6
	Pd3d <sub>5/2</sub>	500	165-170	0.593	1.4
	Zr3p <sub>3/2</sub>	500			
CeCu (Cap. 6)	Cu2p <sub>3/2</sub>	1150	218	0.629	1.5
	Ce3d <sub>5/2</sub>	1150	268	0.704	1.7

#### 3.2.3.4. Cálculo de la presión de formaldehído a partir del análisis del RGA (Capítulo 6)

En los espectros RGA mostrados sobre el catalizador CeCu, no se puede asociar la señal  $m/z = 29$  (señal principal de la fragmentación de CH<sub>2</sub>O) exclusivamente al formaldehído, ya que también existe una contribución de esta señal cuando se fragmenta el metanol (señal principal de la fragmentación de MeOH es  $m/z = 31$ , seguido de 32 y 29). Es por ello, que se ha calculado utilizando el ratio entre las dos masas a tiempo cero para estimar la fracción de formaldehído

### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

procedente de la fragmentación de metanol y restarla de la señal total de la masa 29, para obtener la contribución correspondiente al formaldehído. Por tanto, si denotamos por  $m_{31}$  la ratio  $m/z$  para la masa 31 y por  $m_{29}$  la ratio  $m/z$  para la masa 29, calculamos la ratio entre ambas a tiempo cero, tras la introducción de los reactivos a  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ya que a esta temperatura la producción de formaldehído es despreciable:

$$\frac{m_{29(0)}}{m_{31(0)}} = r_0 \quad (\text{ec. 3.25})$$

Entonces la presión de formaldehído en función del tiempo,  $t$ , se puede aproximar como:

$$P_{\text{CH}_2\text{O}}(t) = m_{29}(t) - r_0 m_{29}(t) \quad (\text{ec. 3.26})$$

#### 3.2.4. Estudios catalíticos

##### 3.2.4.1. Estudios catalíticos MSR (Universidade do Porto)

###### 3.2.4.1.1 Catalizadores basados en Cu,Zn y Ga (Capítulo 4)

La actividad catalítica fue medida por nuestros colaboradores en un reactor de lecho fijo trabajando a presión atmosférica [21]. Los catalizadores (500 mg) fueron reducidos (20% en vol. $\text{H}_2$  / 80 %  $\text{N}_2$ ) a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y sometidos a las siguientes condiciones de MSR experimentales: relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  de 1.5, rango de temperaturas entre  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un tiempo de contacto ( $W/F_{\text{MeOH}}$ ) entre  $65\text{-}300\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

###### 3.2.4.1.2. Catalizadores basados en Pd, Cu y $\text{ZrO}_2$ (Capítulo 5)

La actividad catalítica de los catalizadores (400 mg), previamente reducidos (70 % vol.  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) a  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2h, fue llevada a cabo por nuestros colaboradores un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, guardando una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  de 1.5, un tiempo de contacto de  $83\text{ kg}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  y un rango de temperaturas entre  $180\text{-}260\text{ }^{\circ}\text{C}$  [22].

#### 3.2.4.2. Estudios catalíticos (ITQ) llevados a cabo sobre el catalizador basado en Cu, Zn y Ga

Para este tipo de estudios se utilizó un micro-reactor de vidrio de bajo volumen ( $\sim 0.15 \text{ cm}^3$ ) encintado con una manta calefactora. Las muestras ( $\sim 40\text{-}45 \text{ mg}$ ) fueron reducidas en flujo de  $\text{H}_2$  ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h seguido de una purga con Ar durante 20 min ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y posterior enfriamiento a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo flujo de Ar durante 30 min.

##### 3.2.4.2.1. MSR seguido por MS

Tras la reducción, MeOH y  $\text{H}_2\text{O}$  fueron dosificados utilizando dos saturadores empleando Ar como gas de arrastre. El caudal utilizado para la corriente de Ar en el saturador de  $\text{H}_2\text{O}$  fue de  $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  mientras que el caudal de MeOH fue de  $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , cumpliendo así una relación molar MeOH: $\text{H}_2\text{O}$  de 1:1.5. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por MS (análisis en línea) mediante el empleo de un espectrómetro Pfeiffer Vacuum Prima Plus. Las masas (m/z) analizadas fueron: 31 para MeOH; 2 para  $\text{H}_2$ ; 18 para  $\text{H}_2\text{O}$ ; 44 para  $\text{CO}_2$  y 28 para CO.

##### 3.2.4.2.2. MSR seguido por GC (modificación del pretratamiento)

Tras la reducción y posterior limpieza en Ar, se llevaron a cabo dos tipos diferentes de experimentos. En uno de ellos, tras la reducción se llevó a cabo la reacción de MSR durante 4 h. Los reactivos fueron introducidos utilizando dos saturadores diferentes (flujo total  $34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y conservando una relación molar entre MeOH: $\text{H}_2\text{O}$  de 1:1.5. En el otro tipo de experimentos, tras la reducción se pretrataron los catalizadores con una corriente de 3.75%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  ( $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durante 30 min y posteriormente se llevó a cabo la reacción MSR durante 4 h. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) SCION-456-GC, específico para el análisis de  $\text{H}_2$ . El GC está equipado con un detector TCD (columna MS-13X).

#### 3.2.4.2.3. Estudios catalíticos (pulsos alternos) seguidos por MS

Tras la reducción, el catalizador CuZnGa fue sometido a ciclos alternativos de MeOH/H<sub>2</sub>O utilizando una corriente de 3.75% H<sub>2</sub>O/Ar (17 mL·min<sup>-1</sup>) a 180 °C durante 30 min y de 2.5% MeOH/Ar (17 mL·min<sup>-1</sup>) durante 15 min mediante la utilización de dos saturadores diferentes. Los productos fueron seguidos por un espectrómetro de masas Preiffer Vacuum Prima Plus. Entre pulso de H<sub>2</sub>O y MeOH la muestra fue expuesta a un ciclo de limpieza utilizando un flujo de Ar (20 mL·min<sup>-1</sup>) durante 20 min.

### 3.3. Bibliografía

1. Fadley, C.S. X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2010**, 178–179, 2–32, doi:10.1016/j.elspec.2010.01.006.
2. Fadley, C.S. Basic concepts of X-ray photoelectron spectroscopy. *Electron Spectrosc. Theory, Tech. Appl.* **1978**, 2, 1–156.
3. Berglund, C.N.. S.W.E. Photoemission Studies Of Copper + Silver - Theory. *Phys. Rev. A Gen. physics.* **1964**, 136, 1030, doi:10.1103/PhysRev.136.A1030.
4. Hofmann, S. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science : A User-Oriented Guide*; Springer Series in Surface Sciences; Springer: Berlin, **2013**; ISBN 9783642273803.
5. Bello, I. *Vacuum and Ultravacuum : Physics and Technology*; CRC Press: Boca Raton, **2018**; ISBN 9781498782043.
6. Hargreaves, J.S.J.; Jackson, S.D. *Metal Oxide Catalysis, 2 Volume Set*; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**; ISBN 9783527318155.
7. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Harmin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y.B.E. Applied to free molecule ESCA applied to free molecule. *OYOBUTURI* **1971**, 40, 444, doi:10.11470/oubutsu1932.40.444.
8. Siegbahn, H.; Siegbahn, K. ESCA applied to liquids. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1973**, 2, 319–325, doi:10.1016/0368-2048(73)80023-4.
9. Joyner, R.W.; Roberts, M.W.; Yates, K. A “high-pressure” electron spectrometer for surface studies. *Surf. Sci.* **1979**, 87, 501–509, doi:10.1016/0039-6028(79)90544-2.
10. Ruppender, H.J.; Grunze, M.; Kong, C.W.; Wilmers, M. In situ X-ray photoelectron spectroscopy of surfaces at pressures up to 1 mbar. *Surf. Interface Anal.* **1990**, 15, 245–253, doi:10.1002/sia.740150403.
11. Kelly, M.A.; Shek, M.L.; Pianetta, P.; Gür, T.M.; Beasley, M.R. In situ x-ray photoelectron spectroscopy for thin film synthesis monitoring. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, 19, 2127–2133, doi:10.1116/1.1374618.

12. Ogletree, D.F.; Bluhm, H.; Lebedev, G.; Fadley, C.S.; Hussain, Z.; Salmeron, M. A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range. *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3872–3877, doi:10.1063/1.1512336.
13. Salmeron, M.; Schlögl, R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 169–199, doi:10.1016/j.surfrep.2008.01.001.
14. Pérez-Dieste, V.; Aballe, L.; Ferrer, S.; Nicolàs, J.; Escudero, C.; Milán, A.; Pellegrin, E. Near Ambient Pressure {XPS} at {ALBA}. *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *425*, 72023, doi:10.1088/1742-6596/425/7/072023.
15. Held, G. Low-Energy Electron Diffraction: Crystallography of Surfaces and Interfaces. *Methods Phys. Chem.* **2012**, 625–642, doi:10.1002/9783527636839.ch20.
16. SPECS Phoibos 150 NAP. Near ambient pressure hemispherical energy analyzer. **2010**, 1–7.
17. Ríos Castro, Á.; Moreno Bondi, M.C.; Simonet Suau, B.M. *Técnicas espectroscópicas en química analítica*; Síntesis: Madrid :, **2012**; ISBN 9788499589329 (o.c.).
18. Swinehart, D.F. The Beer-Lambert Law. *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 333, doi:10.1021/ed039p333.
19. Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511, doi:10.1016/S0360-0564(02)47008-3.
20. Raman, C.V. The Molecular Scattering of Light in Liquids and Solids. *Nature* **1921**, *108*, 402–403, doi:10.1038/108402b0.
21. Ribeirinha, P.; Mateos-Pedrero, C.; Boaventura, M.; Sousa, J.; Mendes, A. CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature MSR reaction: Synthesis, characterization and kinetic model. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *221*, 371–379, doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.040.
22. Azenha, C.S.R.; Mateos-Pedrero, C.; Queirós, S.; Concepción, P.; Mendes, A. Innovative ZrO<sub>2</sub>-supported CuPd catalysts for the selective production of hydrogen from methanol steam reforming. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 400–407, doi:10.1016/j.apcatb.2016.10.041.
23. Laguna, O.H. Oxidación preferencial de CO en presencia de H<sub>2</sub>: Diseño de catalizadores basados en CeO<sub>2</sub> y aplicación a microrreactores, Universidad de Sevilla, **2011**.
24. Tougaard, S. QUASES: Software packages to characterize surface nano-structures by analysis electron spectra Available online: <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>.
25. Tanuma, S.; Powell, C.J. Electron Inelastic Mean Free Paths. 5. Data for 14 organic-compunds over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21*, 165–176, doi:10.1002/sia.740210302.
26. Matthew, J. Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and J. T. Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1647, doi:10.1002/sia.2005.

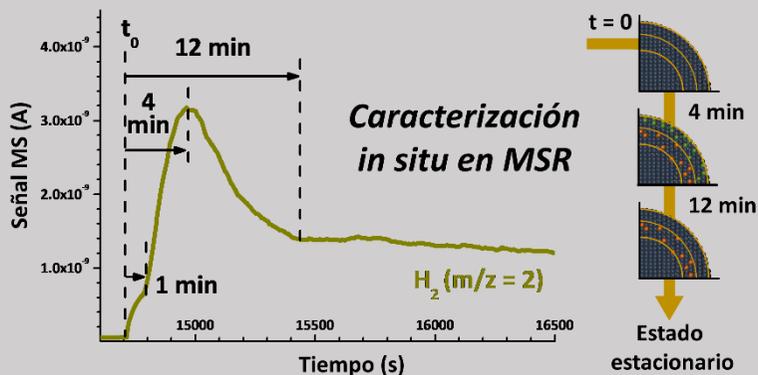
### 3. Técnicas y protocolo experimental

---

27. Desimoni, E.; Casella, G.I.; Cataldi, T.R.I.; Malitesta, C. A comparison of some asymmetrical line shapes for XPS data analysis. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1989**, *49*, 247–261, doi:10.1016/0368-2048(89)85012-1.
28. Schierbaum, K.-D. Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS. *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 29–38, doi:10.1016/S0039-6028(97)00808-X.
29. Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A.F.; Thornton, G. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1686–1698, doi:10.1039/DT9760001686.
30. Răduțoiu, N.; Teodorescu, C.M. Satellites In Ce 3d X-ray Photoelectron Spectroscopy Of Ceria. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **2013**, *8*, 1535–1549.
31. Paparazzo, E. On the curve-fitting of XPS Ce(3d) spectra of cerium oxides. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 323–326, doi:10.1016/j.materresbull.2010.11.009.
32. Jablonski, A. Determination of Surface Composition by X-ray Photoelectron Spectroscopy Taking into Account Elastic Photoelectron Collisions. *Anal. Sci.* **2010**, *26*, 155–164, doi:10.2116/analsci.26.155.
33. Fadley, C.S.; Baird, R.J.; Siekhaus, W.; Novakov, T.; Bergström, S.Å.L. Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1974**, *4*, 93–137, doi:10.1016/0368-2048(74)90001-2.
34. Tanuma, S.; Powell, C.J.; Penn, D.R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 268–275, doi:10.1002/sia.1526.
35. “Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters” <https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>.
36. Yeh, J.J.; Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32*, 1–155, doi:10.1016/0092-640X(85)90016-6.
37. Yeh, J.J. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-sections and Asymmetry Parameters*; Gordon & Breach Science, Publishers, **1993**; ISBN 9782881245855.
38. Scofield, J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1976**, *8*, 129–137, doi:10.1016/0368-2048(76)80015-1.

# 4

## Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones de reacción MSR





### 4.1. Introducción

Los catalizadores más utilizados en la reacción MSR son los basados en cobre debido a la alta selectividad y actividad que presentan. Sin embargo, estos catalizadores son pirofóricos y presentan una alta desactivación por sinterización térmica. Esto ha hecho que los estudios científicos se hayan dirigido hacia la investigación de catalizadores que presentan una alta interacción del metal con el soporte, como es el caso de catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  o  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [1–7], y hacia el dopado de cobre con otros metales dando lugar a catalizadores bimetalicos basados en aleaciones metálicas tales como, por ejemplo,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuPd}$  y  $\text{CuNi}$  [8–11].

De entre los diferentes soportes anteriormente mencionados, el  $\text{ZnO}$  juega un papel fundamental como agente dispersivo, incrementando la dispersión del cobre y su reducibilidad [12]. Asimismo, la interfaz entre las especies de cobre y el óxido metálico [13,14] juega un papel muy importante en la activación de las moléculas en reacción. Por otro lado, la adición de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en catalizadores de cobre, ha mostrado interesantes propiedades catalíticas. Recientemente, algunos autores han reportado en literatura la formación de clústeres de cobre (5 Å) promovidos por la incorporación de Ga en un catalizador formado por una mezcla de óxido mixto entre Cu-Zn [15]. Otros autores postulan la estabilización de especies  $\text{Cu}^+$  (generadas in situ) en catalizadores promovidos con  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , responsables del aumento de la actividad catalítica [16]. Respecto a las especies de cobre activas para esta reacción, en literatura existe controversia entre especies  $\text{Cu}^0$  o  $\text{Cu}^+$ . Asimismo, hay autores que hablan de ambas especies existiendo una correlación entre la proporción de especies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  y la actividad catalítica [17,18].

Otro aspecto a resaltar que influye en la actividad catalítica, es la posible reestructuración del catalizador en condiciones de reacción, modificándose el estado de oxidación del mismo, el tamaño de la partícula y/o morfología [19–21]. Las modificaciones del catalizador en reacción son fácilmente detectables a nivel

de bulk con técnicas de caracterización convencionales. Pero otras características catalíticas, como por ejemplo, la reconstrucción superficial o cambios estructurales que tienen lugar en las etapas iniciales de reacción, son indetectables a menos que utilicemos técnicas de caracterización no convencionales [22,23]. Sin embargo, muy pocos estudios han evaluado directamente cambios estructurales del catalizador en las etapas iniciales de la reacción.

### 4.2. Consideraciones previas y objetivo del estudio

Este capítulo de la tesis se centra en dos catalizadores basados en CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de composición química análoga (CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 65/25/10 wt %) sintetizados por nuestros colaboradores de la Universidade do Porto. Ambos catalizadores presentan una alta actividad en la reacción de MSR.

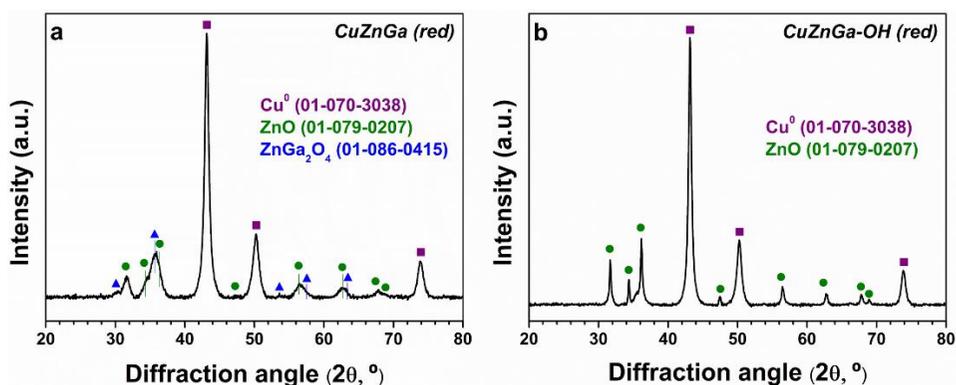
La síntesis de los catalizadores está detallada en el apartado 3.2.1.1. Se empleó el método de coprecipitación utilizando diferentes agentes precipitantes. Así, para la muestra llamada CuZnGa se utilizó carbonato de amonio y para la muestra CuZnGa-OH se utilizó hidróxido de sodio [24].

Los datos de caracterización físico-química junto con los datos de catálisis se resumen en la Tabla 4.1 (publicada por nuestros colaboradores) [24]. A continuación, se detallan exclusivamente algunos de los aspectos más importantes.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de ambos catalizadores, reducidos in situ (CuZnGa y CuZnGa-OH) en la cámara de difracción del equipo de rayos X del ITQ, se muestran en la Figura 4.1. Ambas muestras presentan los picos principales de difracción correspondientes al Cu<sup>0</sup> (JCPDS No. 70-3038), en morado, entre ellos: 43.2° (1, 1, 1), 50.3° (2, 0, 0) y 73.9° (2, 2, 0); y al ZnO (JCPDS No. 79-0207), en verde, entre ellos: 31.70° (1, 0, 0), 34.4° (0, 0, 2) y 36.18° (1, 0, 1). Si se comparan los picos referidos a ZnO entre ambas muestras, la muestra CuZnGa-OH presenta picos más definidos y estrechos, atribuibles a un mayor tamaño de partícula. El patrón XRD de la muestra CuZnGa presenta picos anchos adicionales (triángulos azules) a 30.3° (2, 2, 0), 35.7° (3, 1, 1), 53.8° (4, 2, 2), 57.4°

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

(5, 1, 1) y  $63.0^\circ$  (4, 4, 0), descritos como los picos principales de la espinela cúbica  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (JCPDS No. 86-0415). Estos picos adicionales no han sido observados en el catalizador  $\text{CuZnGa-OH}$ . A partir de los datos XRD y de la ecuación Scherrer se calcularon los tamaños de cristal de  $\text{Cu}^0$ , estimándose de 10 nm para la muestra  $\text{CuZnGa}$  y de 35 nm para la muestra  $\text{CuZnGa-OH}$ .



**Figura 4.1.** Patrones de difracción XRD de los catalizadores reducidos in situ a  $200^\circ\text{C}$  (a)  $\text{CuZnGa}$  y (b)  $\text{CuZnGa-OH}$ .

La actividad catalítica de los catalizadores fue medida por nuestros colaboradores [24] en un reactor de lecho fijo trabajando a presión atmosférica. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1 y en la Figura 4.2 y el protocolo experimental se explica en el apartado 3.2.4.1.1. El catalizador  $\text{CuZnGa}$  presenta una mayor actividad a la temperatura de reacción de  $180^\circ\text{C}$ . A esta temperatura y a un tiempo espacial de  $150\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el catalizador  $\text{CuZnGa}$  presenta una conversión del 80 % de metanol con un 99.5 % de selectividad a  $\text{CO}_2$ , un valor considerablemente alto en comparación con la muestra  $\text{CuZnGa-OH}$  (57.9 % de conversión de metanol) o en comparación con otros reportados en literatura como el catalizador comercial basado en  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de Süd-Chemie (llamado G66-MR) que presenta un 55.4 % de conversión de metanol. Es importante destacar que la selectividad a CO permanece por debajo del 0.5 % en todos los catalizadores anteriormente mencionados. En la Figura 4.2 se ha representado la conversión de MeOH en función del tiempo de contacto para el catalizador más activo ( $\text{CuZnGa}$ ,

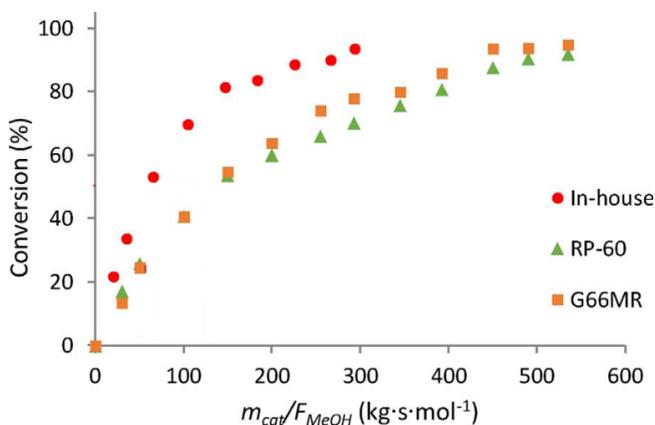
#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

en rojo), para el catalizador comercial G66MR (Süd chemie, en naranja) y el RP-60 (BASF, en verde) [24].

**Tabla 4.1.** Resultados catalíticos y caracterización físico-química de los catalizadores CuZnGa, CuZnGa-OH y G66-MR [25].

Muestra	Composición*			$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Cu Exp.** ( $\frac{molCu_{exp}}{g_{cat}}$ )	$X_{MeOH}$ (%) <sup>a</sup> 180 °C		$Y_{CO}$ (%) <sup>b</sup>
	Cu	Zn	Ga			I	II	II
CuZnGa-OH	64.3	26.2	9.5	75	$1.269 \cdot 10^{-3}$	26.4	57.9	0.44
CuZnGa	64.4	26.3	9.3	62	$2.381 \cdot 10^{-3}$	55.8	80.2	0.42
G66-MR	67.5	26.7	0 Ga 5.8 Al	60	$2.786 \cdot 10^{-3}$	25.1	55.4	0.48

\*ICP-AES; \*\*: calculado utilizando  $N_2O$  como molécula sonda; <sup>a</sup> conversión de metanol ( $X_{MeOH}$ ) a un tiempo de contacto de i) 65  $kg \cdot s \cdot mol^{-1}$  y ii) 150  $kg \cdot s \cdot mol^{-1}$ ; <sup>b</sup> selectividad a CO ( $Y_{CO}$ ) a un tiempo de contacto de 150  $kg \cdot s \cdot mol^{-1}$ .



**Figura 4.2.** Conversión de metanol en función del tiempo de contacto para la reacción de MSR (MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1.5) llevada a cabo a 180 °C sobre los catalizadores CuZnGa (rojo), G66MR (naranja) y RP-60 (verde) [24].

Basándonos en estos resultados previos, el objetivo de nuestro estudio ha sido profundizar en la naturaleza de los centros activos del catalizador más activo (CuZnGa) con el fin de explicar su mayor actividad catalítica en comparación con el resto de los catalizadores estudiados (CuZnGa-OH y el comercial G66-MR).

Bajo este propósito se emplearon técnicas de caracterización espectroscópicas in situ (APXPS, XPS a escala de laboratorio, IR y Raman) y estudios catalíticos y espectroscópicos con resolución temporal en la etapa inicial de la reacción. Los resultados obtenidos de este estudio se han publicado en una revista científica de alto impacto [25] y algunas de las tablas y figuras de este capítulo son adaptaciones de las empleadas en dicha publicación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas empleadas.

### 4.3. Estudios APXPS

El estado de los catalizadores tanto en condiciones de reducción ( $\text{H}_2$ , 2.5 mbar,  $200^\circ\text{C}$ ) como en condiciones de reacción (1.0 mbar  $\text{MeOH}$  + 1.5 mbar  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ) fue estudiado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X utilizando radiación sincrotrón y los productos de reacción se analizaron utilizando un analizador de gas residual (RGA) colocado en la segunda etapa del analizador.

#### 4.3.1. Catalizador CuZnGa

##### 4.3.1.1. Espectros APXPS de los niveles $\text{Zn}2p_{3/2}$ , $\text{Ga}2p_{3/2}$ , $\text{Cu}2p$ y $\text{CuLVV}$

Los espectros APXPS de los niveles internos  $\text{Zn}2p_{3/2}$ ,  $\text{Ga}2p_{3/2}$  y  $\text{Cu}2p_{3/2}$  fueron adquiridos a diferentes energías de fotón incidente, consiguiendo así analizar la muestra CuZnGa a diferentes profundidades. Los valores de energía de ligadura (BE) se muestran en la Tabla 4.2.

Los valores de BE de los niveles internos  $\text{Ga}2p_{3/2}$  y  $\text{Zn}2p_{3/2}$  (Tabla 4.2 y Figura 4.3) oscilan entre 1118.30-1118.57 eV y 1021.96-1022.30 eV, respectivamente. Estos valores de BE corresponden a estados de oxidación de  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente [26,27]. En la muestra reducida, el valor de BE de la capa más superficial (1.6 nm) es menor, tanto en el nivel  $\text{Zn}2p_{3/2}$  como en el  $\text{Ga}2p_{3/2}$ , en comparación con los valores en MSR. Estos desplazamientos de BE a valores menores podrían ser debidos a defectos superficiales.

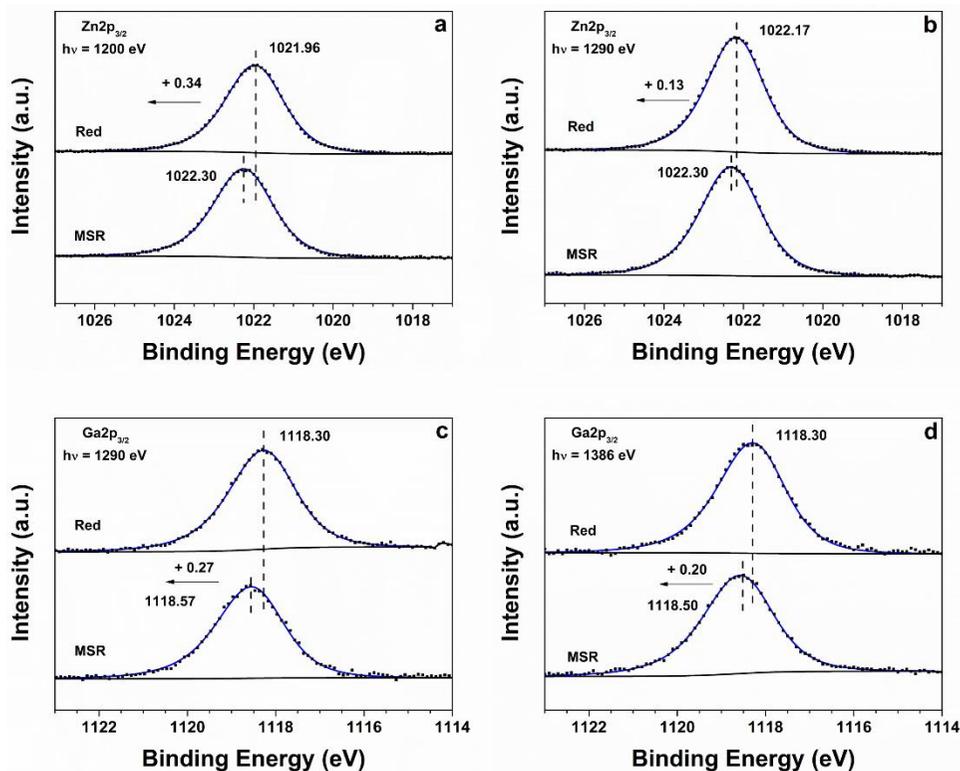
#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

**Tabla 4.2.** Energías de ligadura (BE, eV) de los niveles internos  $Zn2p_{3/2}$ ,  $Ga2p_{3/2}$  y  $Cu2p_{3/2}$  a diferente profundidad de muestra del catalizador CuZnGa en condiciones in situ de reducción ( $H_2$ , 2.5 mbar) y de MSR (1.0 mbar MeOH + 1.5 mbar  $H_2O$ ) en estado estacionario (tras 3 h) [25].

Nivel Interno	h $\nu$ (eV) <sup>a</sup>	Profundidad (nm) <sup>b</sup>	BE (eV) ( $H_2$ )	BE (eV) (MSR)	$\Delta$ BE (eV) (MSR- $H_2$ )
$Zn2p_{3/2}$	1200	1.6	1021.96	1022.30	+0.34
	1290	2.0	1022.17	1022.30	+0.13
	1800	4.0	-	1022.11	-
$Ga2p_{3/2}$	1290	1.6	1118.30	1118.57	+0.27
	1386	2.0	1118.30	1118.50	+0.20
$Cu2p_{3/2}$	1200	2.0	932.58	932.58	0.00
	1386	2.8	932.35	932.70	+0.35
	1800	4.4	932.30	932.30	0.00

<sup>a</sup>Energía de fotón incidente. <sup>b</sup>Profundidad de análisis calculada utilizando el programa QUASES-IMFP-TPP2M [28] para el cálculo del IMFP a partir del ZnO (apartado 3.2.3.3).

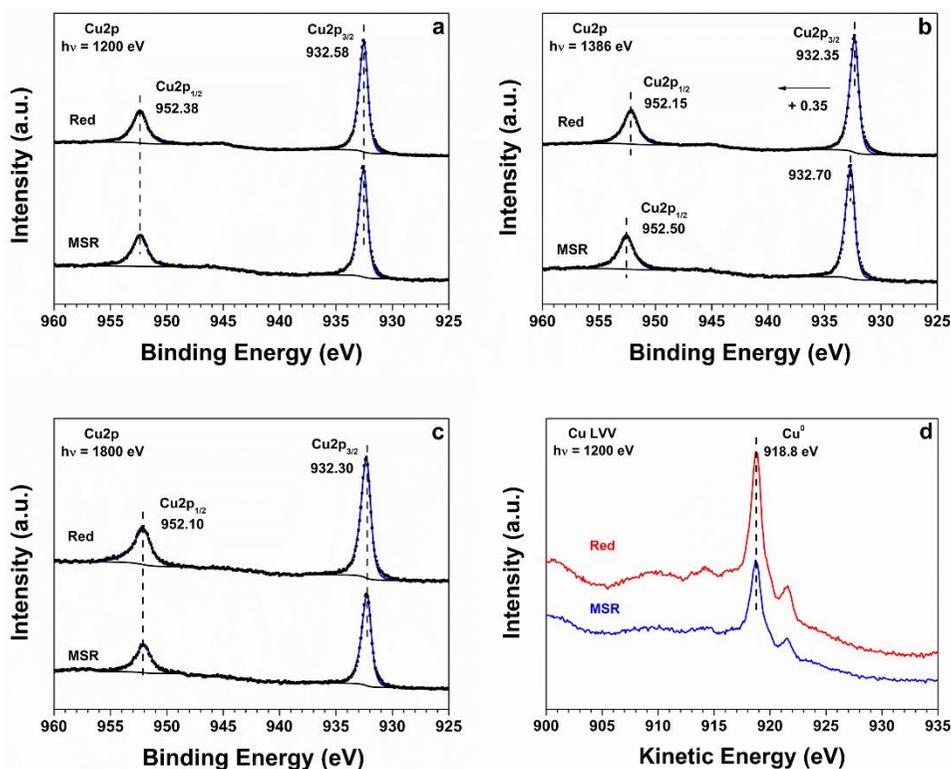
En condiciones de MSR, los picos de los niveles internos  $Ga2p_{3/2}$  y  $Zn2p_{3/2}$  a 1.6 nm y 2.0 nm de profundidad sufren un ligero desplazamiento hacia mayores valores de BE (ver Tabla 4.2) en comparación con la reducción ( $\Delta$ BE = +0.34 eV y +0.13 eV, respectivamente para el nivel  $Zn2p_{3/2}$ ; y  $\Delta$ BE = +0.27 eV y +0.20 eV, respectivamente para el nivel  $Ga2p_{3/2}$ ). Este desplazamiento puede ser debido a una reoxidación de los defectos superficiales generados durante la reducción. Esta reoxidación está probablemente relacionada con la activación de  $H_2O$ , que tiene lugar en los sitios con defectos del óxido Zn-Ga.



**Figura 4.3.** Espectros APXPS del catalizador CuZnGa bajo 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O) de los niveles internos: **(a)** Zn2p<sub>3/2</sub> analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1200$  eV (1.6 nm), **(b)** Zn2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1290$  eV (2.0 nm), **(c)** Ga2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1290$  eV (1.6 nm) y **(d)** Ga2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1386$  eV (2.0 nm).

En la Figura 4.4 se muestran los espectros del nivel interno Cu2p a diferentes energías de fotón incidente, es decir, a diferentes profundidades de análisis, y el espectro auger CuLVV ha sido analizado con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1200$  eV. El valor de BE del nivel Cu2p en H<sub>2</sub> podría estar asociado a especies Cu<sup>0</sup> o Cu<sup>+</sup>, pero analizando los electrones auger CuLVV se obtiene un pico principal a 918.8 eV de energía cinética (KE), asociado en literatura a especies Cu<sup>0</sup> [29]. La BE del catalizador en H<sub>2</sub> en la capa más superficial (2.0 nm) es mayor en comparación con las capas más profundas (2.8-4.4 nm) debido a la presencia de especies de cobre con densidad de carga positiva generado por átomos de oxígeno superficiales (Tabla 4.2).

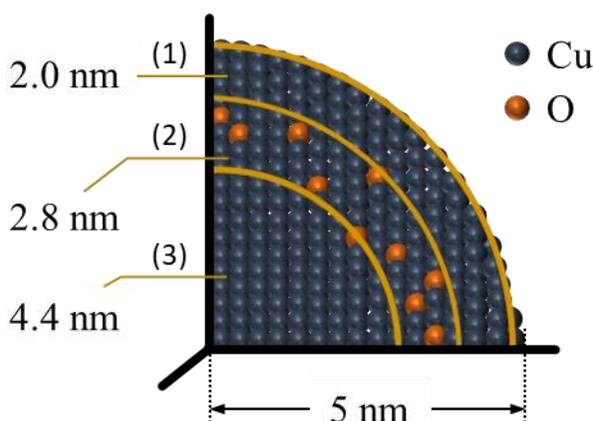
#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR



**Figura 4.4.** Espectros APXPS del catalizador CuZnGa bajo 2.5 mbar de  $\text{H}_2$  (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar  $\text{H}_2\text{O}$ ) de los niveles: (a) Cu2p analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm), (b) Cu2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm), (c) Cu2p a  $h\nu = 1800$  eV (4.4 nm) y (d) auger CuLVV a  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm).

Por otro lado, en cuanto a la naturaleza de las especies de cobre en MSR, se observó un desplazamiento de BE de +0.35 eV a una profundidad de análisis de 2.8 nm en comparación con la reducción (932.35-932.70 eV). Este hecho no ha sido observado a profundidades de análisis de 2.0 o 4.4 nm (Tabla 4.2 y Figura 4.4a y c). Como se ha explicado anteriormente en el Capítulo 3, un desplazamiento en el valor de BE está asociado con el entorno químico y con un cambio en las propiedades electrónicas del metal. Algunos autores han atribuido este fenómeno a la formación de especies oxígeno en capas por debajo de la superficie [30], llamado “oxígeno sub-surface” (OSS). Por ello, se propone la presencia de especies OSS en las capas intermedias (~2.8 nm) de la partícula del cobre, las cuales son formadas en condiciones de reacción. Este resultado nos permite

proponer una estructura de las partículas de cobre como se muestra en la Figura 4.5, donde en la capa más superficial el cobre es metálico, la capa intermedia donde el cobre está ligeramente oxidado (debido a estas especies OSS) y la capa más interna donde el cobre está metálico.



**Figura 4.5.** Estructura propuesta de la muestra CuZnGa en condiciones estables de MSR que indican la presencia de especies de oxígeno (en naranja) en capas por debajo de la superficie (OSS) en la nanopartícula de cobre (Figura adaptada [25]).

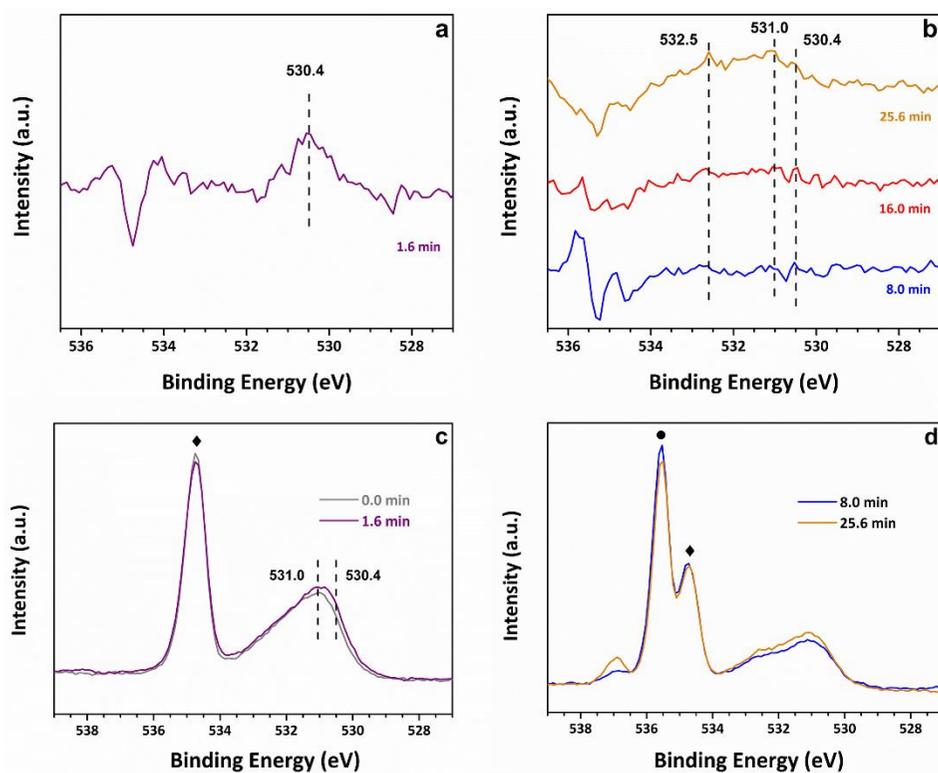
Este desplazamiento en el valor de BE observado en el nivel interno  $\text{Cu}2p_{3/2}$  en la capa intermedia para esta muestra no se ha observado en el resto de los catalizadores analizados bajo las mismas condiciones de MSR utilizando APXPS, el catalizador CuZnGa-OH (Tabla 4.6) y el comercial G66-MR (Tabla 4.10).

##### 4.3.1.2. Espectros APXPS del nivel interno O1s

El nivel interno O1s fue analizado bajo condiciones de tiempo resuelto, cada 1.6 min, utilizando una energía de fotón incidente de 700 eV. En la Figura 4.6c se muestra el primer scan tras dosificar  $\text{H}_2\text{O}$  (gris, 0 min) y el segundo scan (morado, 1.6 min). En la Figura 4.6a se ha representado la diferencia entre estos dos espectros, observando la aparición de un pico a 530.4 eV que puede estar asociado a cobre oxidado ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [29,31,32]. Esta señal desaparece a los 3.2min y

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

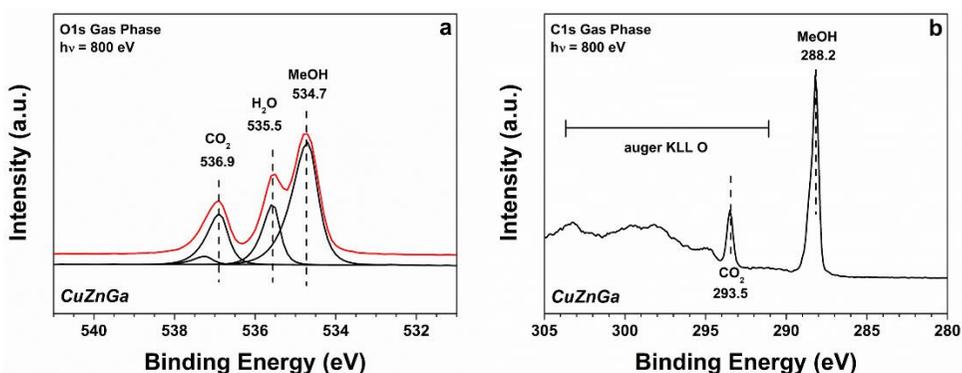
a partir de los 8 min (Figura 4.6b), van apareciendo nuevas señales a 531.0 eV y 532.5 eV (Figura 4.6c), que pueden corresponder con nuevas especies de oxígeno asociadas a la reoxidación de la fase Zn-Ga o a grupos hidroxilos [33,34]. La asignación de estos picos XPS a hidrocarburos oxigenados, por ejemplo, especies metoxi/acetato (531.2 eV) o grupos formiato (531.4 eV) [29,31,32,35–37], fue descartada ya que durante los experimentos no se observó su señal asociada en los espectros del nivel interno C1s.



**Figura 4.6.** Evolución de los espectros APXPS del nivel interno O1s adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV tras de añadir 1.5 mbar de  $H_2O$  a  $180$  °C sobre la muestra CuZnGa previamente expuesta a 1.0 mbar MeOH. Los espectros fueron adquiridos con un intervalo de tiempo de 1.6 min. Espectros sustraídos relativos (a) a  $t = 0.0$  y  $t = 1.6$  min (morado); (b) a  $t = 3.2$  y  $t = 8.0$  min (azul), a  $t = 3.2$  y  $t = 16$  min (rojo) y a  $t = 3.2$  y  $t = 25.6$  min (naranja); espectros APXPS originales (c) inmediatamente después de introducir  $H_2O$  (gris) y tras 1.6 min (morado); (d) tras 8 min (azul) y 25.6 min (naranja). • y ♦ corresponden al pico de  $H_2O$  (535.5 eV) y MeOH (534.7 eV) de la fase gas del nivel interno O1s (Figura adaptada [25]).

## 4.3.1.3. Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s)

Los espectros de la fase gas de los niveles internos O1s y C1s fueron adquiridos a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV a las 2 horas de reacción. En la Figura 4.7 se muestra el espectro del nivel O1s (a) y C1s (b). Como se puede observar en el nivel O1s se aprecian tres picos a 534.7, 535.5 y 536.9 eV, que en literatura están asociados a MeOH, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, respectivamente [35]. En el nivel C1s se aprecian dos picos bien definidos a 288.2 y 293.5 eV, asociados a MeOH y a CO<sub>2</sub>, respectivamente [35]. En este espectro también se aprecian varios picos anchos situados a una BE entre 305-290 eV (455-510 eV de KE), asociados a los electrones auger KLL del oxígeno [38]. En ninguno de los espectros (O1s y C1s) se aprecia producción de CO, lo cual es de esperar ya que en los resultados catalíticos preliminares para este catalizador se observó una selectividad a CO muy baja, menor que el 0.5 %. Se ha realizado el ajuste de las componentes de la fase gas del nivel O1s con el fin de correlacionar la relación de áreas entre el CO<sub>2</sub> y los reactivos. No se ha llevado a cabo el ajuste de la fase gas del nivel C1s debido al solapamiento en el espectro de los electrones auger KLL de oxígeno. Si se compara el valor entre áreas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O con los obtenidos con los catalizadores CuZnGa-OH (0.08, Tabla 4.7 y Figura 4.10) y G66-MR (0.25, Tabla 4.11 y Figura 4.13) se observa como la relación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O es mucho mayor en el catalizador CuZnGa (0.89, Tabla 4.3 y Figura 4.7) debido a la mayor actividad que éste presenta.



**Figura 4.7.** Espectros APXPS de la fase gas de los niveles internos (a) O1s y (b) C1s analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV del catalizador CuZnGa a las 2 horas de reacción MSR.

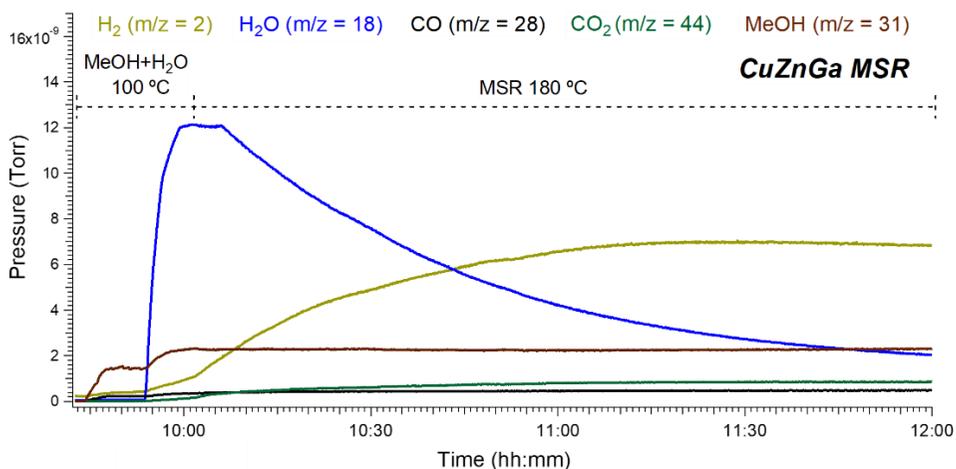
#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

**Tabla 4.3.** Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS del espectro APXPS de la fase gas del nivel interno O1s analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV en MSR a 180 °C sobre el catalizador CuZnGa y valores de la relación entre áreas  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2/\text{MeOH}$ .

Muestra	AMeOH	ACO <sub>2</sub>	AH <sub>2</sub> O	ACO <sub>2</sub> /AH <sub>2</sub> O	ACO <sub>2</sub> /AMeOH
CuZnGa	11734.1	3510.5	3966.7	0.89	0.30

##### 4.3.1.4. Evolución de los productos de reacción (RGA)

La evolución de los productos de reacción, llevada a cabo en la estación APXPS, analizada por espectrometría de masas sobre el catalizador CuZnGa, se ha representado en la Figura 4.8 y los valores derivados del espectro de masas se muestran en la Tabla 4.4.



**Figura 4.8.** Evolución del H<sub>2</sub> (caqui), H<sub>2</sub>O (azul), CO (negro), CO<sub>2</sub> (verde) y MeOH (burdeos) en MSR a 180 °C (sobre el catalizador CuZnGa) adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS.

Como se puede apreciar, se observa un aumento considerable de H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ ) con el transcurso de reacción, estabilizándose la señal tras una hora en condiciones de reacción MSR. De igual manera ocurre con el CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ). Cabe destacar que no se observa un aumento significativo de CO ( $m/z = 28$ ), lo cual era de esperar ya que en la fase gas no se observó CO y, además, en los

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

estudios catalíticos previos se observó una selectividad a CO menor que el 0.5 %. Si se compara este catalizador con los catalizadores CuZnGa-OH (Tabla 4.8) y el comercial G66-MR (Tabla 4.12), se observa como las relaciones CO<sub>2</sub>/CO (1.80 vs 0.5 y 0.6, respectivamente), H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (3.27 vs 0.75 y 1.82, respectivamente) y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (0.41 vs 0.03 y 0.08, respectivamente) son mayores para el catalizador CuZnGa (Tabla 4.4), lo cual tiene sentido ya que en los estudios catalíticos preliminares este catalizador fue el más activo y selectivo a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.4.** Valores de presiones relativas extraídas del análisis del espectro de masas del catalizador CuZnGa sometido a condiciones de MSR a 180 °C (2 h).

Muestra	CO <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> /MeOH	CO <sub>2</sub> /MeOH
CuZnGa	1.80	3.27	0.41	2.95	0.37

##### 4.3.1.5. Cuantificación relativa

Se llevó a cabo la cuantificación relativa de Cu, Zn y Ga utilizando los espectros APXPS correspondientes a los niveles internos Cu2p<sub>3/2</sub> a 1200 eV, Zn2p<sub>3/2</sub> a 1290 eV y Ga2p<sub>3/2</sub> a 1386 eV, que se corresponde con una profundidad de análisis de 2.0 nm. El protocolo completo utilizado para la cuantificación relativa se ha detallado en el apartado 3.2.3.3. Como se puede observar en la Tabla 4.5, los valores relativos en reducción y MSR son muy similares por lo que no se produce una gran reestructuración del catalizador en MSR.

**Tabla 4.5.** Relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga del catalizador CuZnGa en reducción y en MSR a una profundidad de análisis de 2.0 nm.

Muestra	Proceso	Cu/Zn	Cu/Ga	Zn/Ga
CuZnGa	Reducción	0.669	2.866	4.284
	MSR	0.552	2.623	4.762

### 4.3.2. Catalizador CuZnGa-OH

#### 4.3.2.1. Espectros APXPS de los niveles $Zn2p_{3/2}$ , $Ga2p_{3/2}$ , $Cu2p$ y $CuLVV$

Los espectros APXPS de los niveles internos  $Zn2p$ ,  $Cu2p$  y  $Ga2p_{3/2}$  del catalizador CuZnGa-OH y sus correspondientes valores de BE se muestran en la Figura 4.9 y en la Tabla 4.6.

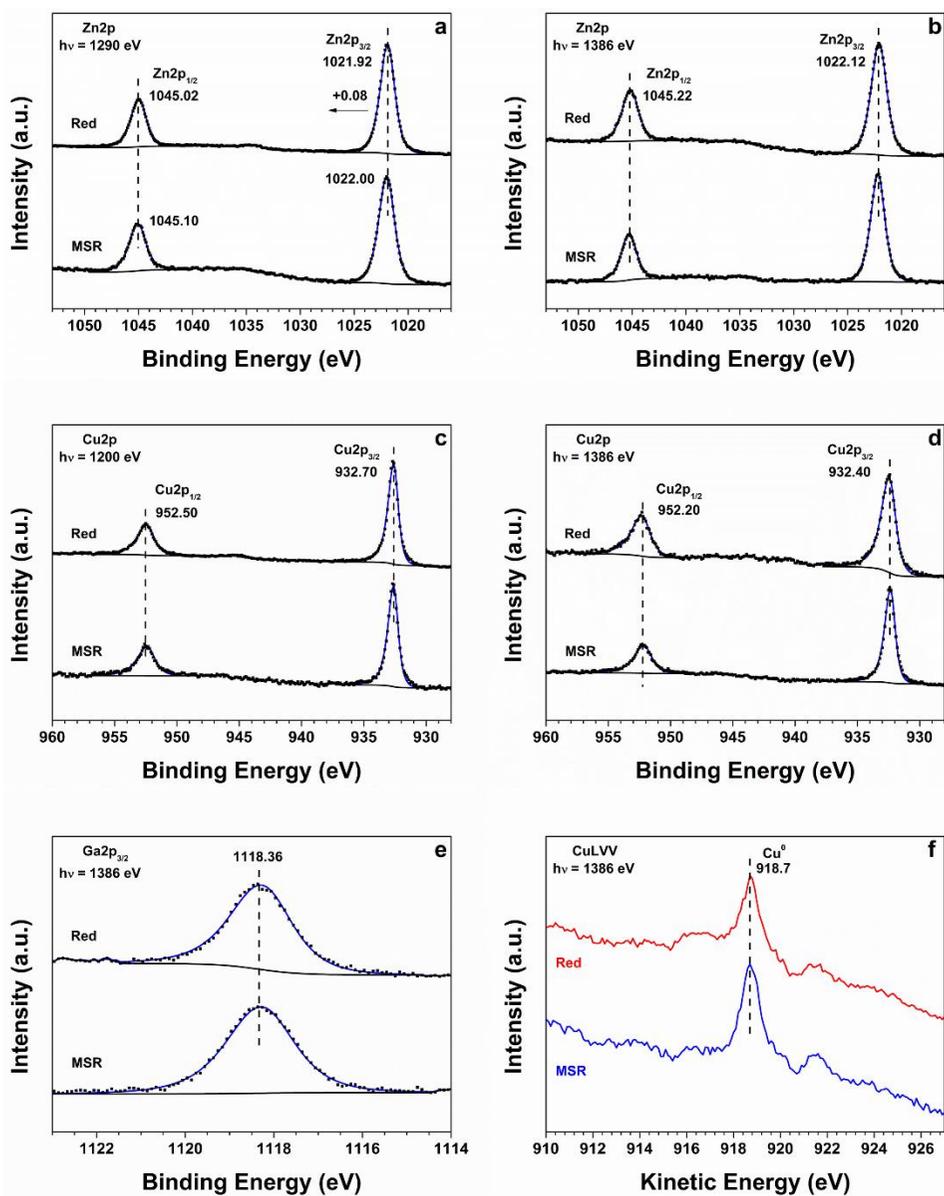
**Tabla 4.6.** Energías de ligadura (BE, eV) de los niveles internos  $Zn2p_{3/2}$ ,  $Ga2p_{3/2}$  y  $Cu2p_{3/2}$  a diferente profundidad de muestra del catalizador CuZnGa-OH en condiciones in situ de reducción ( $H_2$ , 2.5 mbar) y de MSR (1.0 mbar MeOH + 1.5 mbar  $H_2O$ ) en estado estacionario (tras 3 h) [25].

Nivel Interno	hν (eV) <sup>a</sup>	Profundidad (nm) <sup>b</sup>	BE (eV) ( $H_2$ )	BE (eV) (MSR)	ΔBE (eV) (MSR- $H_2$ )
$Zn2p_{3/2}$	1290	2.0	1021.92	1022.00	+0.08
	1386	2.4	1022.12	1022.12	0
$Ga2p_{3/2}$	1386	2.0	1118.36	1118.36	0
$Cu2p_{3/2}$	1200	2.0	932.70	932.70	0
	1386	2.8	932.40	932.40	0

<sup>a</sup>Energía de fotón incidente. <sup>b</sup>Profundidad de análisis calculada utilizando el programa QUASES-IMFP-TPP2M [28] para el cálculo del IMFP a partir del ZnO (apartado 3.2.3.3).

El nivel interno  $Zn2p$  fue adquirido a una energía de fotón incidente de 1290 y 1386 eV, variando así la profundidad de muestreo entre 2.0 y 2.4 nm, respectivamente. Como se puede apreciar en la Tabla 4.6 y en la Figura 4.9, el valor de BE en reducción a 2.0 nm y a 2.4 nm es de 1021.92 y 1022.12 eV, respectivamente, asociados con especies  $Zn^{2+}$  [26,27]. En MSR no se observan cambios significativos ya que el valor de BE en MSR es similar al de reducción tanto a 2.0 nm como a 2.4 nm. De igual manera ocurre con el nivel  $Ga2p_{3/2}$ , ya que se observa el mismo valor de BE (1118.36 eV) en reducción y en MSR a una profundidad de 2.0 nm, asociado a especies  $Ga^{3+}$  [27].

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR



**Figura 4.9.** Espectros APXPS del catalizador CuZnGa-OH bajo 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O) de los niveles: (a) Zn2p analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1290$  eV (2.0 nm), (b) Zn2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.4 nm), (c) Cu2p a  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm), (d) Cu2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm), (e) Ga2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1386$  eV (2.0 nm) y (f) auger CuLVV a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm).

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

El nivel Cu2p fue adquirido a varias profundidades de muestra, a 2.0 nm y a 2.8 nm. Como se puede apreciar en la Tabla 4.6 y en la Figura 4.9, el valor de BE en reducción y en MSR es de 932.70 y 932.40 eV a 2.0 y a 2.8 nm, respectivamente, y no se observan cambios en MSR. Estos valores de BE pueden estar asociados a especies Cu<sup>0</sup> o Cu<sup>+</sup>, pero si se analizan los electrones auger CuLVV (Figura 4.9f), se observa el pico principal a una energía cinética de 918.7 eV, asociada a especies de Cu<sup>0</sup> [29].

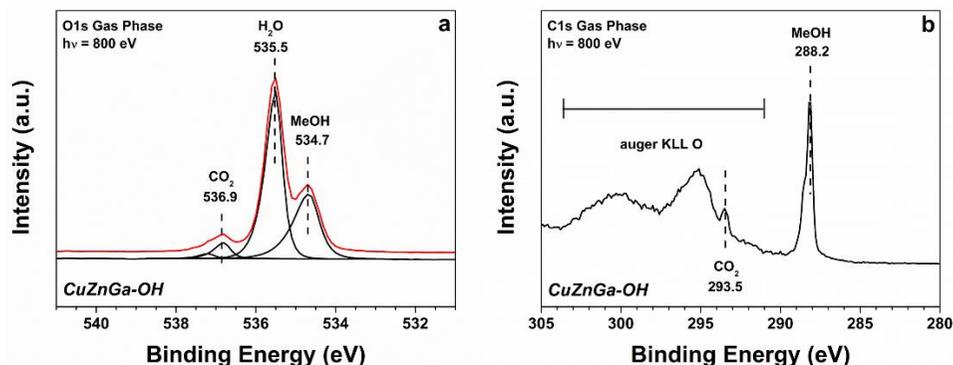
##### 4.3.2.2. Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s)

En la Figura 4.10 se muestran los espectros de la fase gas de los niveles internos O1s y C1s adquiridos a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV a las 2 horas de reacción. En la Tabla 4.7 se muestran los valores de área de las componentes ajustadas del espectro de la fase gas del nivel interno O1s. Como se puede apreciar en el nivel O1s (Figura 4.10a) se aprecian tres picos a 534.7, 535.5 y 536.9 eV, que en literatura están asociados a MeOH, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, respectivamente [35]. En el nivel C1s (Figura 4.10b) se aprecian dos picos bien definidos a 288.2 y 293.5 eV, asociados a MeOH y a CO<sub>2</sub>, respectivamente [35]. Se aprecian también varios picos anchos situados entre 305-290 eV (495-510 eV de energía cinética), asociados a los electrones auger KLL del oxígeno [38]. De igual manera que ocurría en la muestra CuZnGa, en ninguno de los espectros (O1s y C1s) se aprecia producción de CO, lo que no es sorprendente debido a la baja selectividad a CO observada en este catalizador en los estudios catalíticos previos.

**Tabla 4.7.** Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS del espectro APXPS de la fase gas del nivel interno O1s analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV en MSR a 180 °C sobre el catalizador CuZnGa-OH y valores de la relación entre áreas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>/MeOH.

Muestra	A <sub>MeOH</sub>	A <sub>CO<sub>2</sub></sub>	A <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	A <sub>CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub>	A <sub>CO<sub>2</sub>/MeOH</sub>
CuZnGa-OH	6298.3	877.1	10720.1	0.08	0.14

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR



**Figura 4.10.** Espectros APXPS de la fase gas de los niveles internos (a) O1s y (b) C1s analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV del catalizador CuZnGa-OH a las 2 horas de reacción MSR.

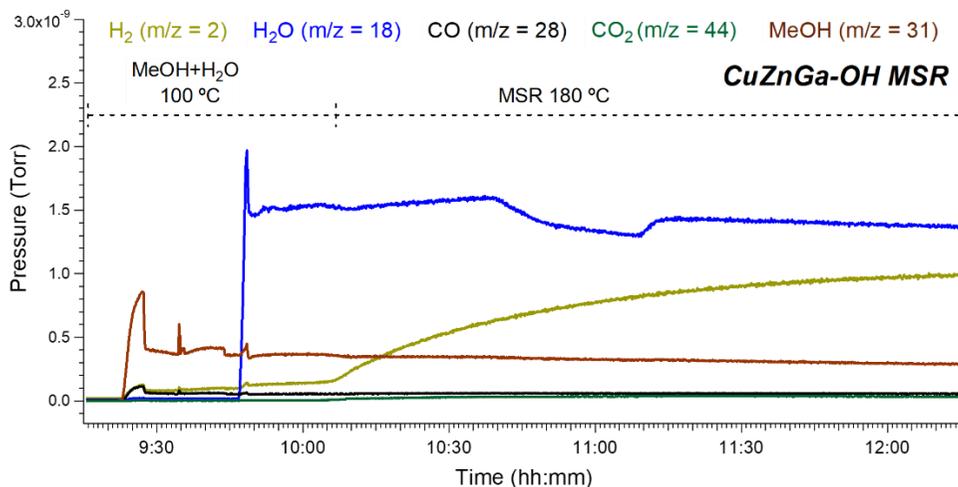
#### 4.3.2.3. Evolución de los productos de reacción (RGA)

La evolución de los productos de reacción, llevada a cabo en la estación APXPS, analizada mediante espectrometría de masas sobre el catalizador CuZnGa-OH, se muestra en la Figura 4.11 y los valores derivados del espectro de masas se muestran en la Tabla 4.8. Se observa un aumento notorio del  $H_2$  ( $m/z = 2$ ) con el transcurso de la reacción. El  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ) también aumenta en reacción, mientras que no se observa un aumento de CO ( $m/z = 28$ ). Tampoco fue observado CO en la fase gas de los espectros O1s y C1s. Además, está en consonancia con los datos catalíticos previos, en los que la selectividad a CO era menor del 0.5 %.

**Tabla 4.8.** Valores de presiones relativas extraídas del análisis del espectro de masas del catalizador CuZnGa-OH sometido a condiciones de MSR a 180 °C (2 h).

Muestra	CO <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> /MeOH	CO <sub>2</sub> /MeOH
CuZnGa-OH	0.50	0.75	0.03	3.55	0.11

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR



**Figura 4.11.** Evolución del H<sub>2</sub> (caqui), H<sub>2</sub>O (azul), CO (negro), CO<sub>2</sub> (verde) y MeOH (burdeos) en MSR a 180 °C (sobre el catalizador CuZnGa-OH) adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS.

#### 4.3.2.4. Cuantificación relativa

En la Tabla 4.9 se muestran los valores obtenidos de la cuantificación relativa de Cu, Zn y Ga (cálculos detallados en el apartado 3.2.3.3) a una profundidad de 2.0 nm. Como se puede observar, no hay una diferencia significativa en los valores relativos de Cu/Zn entre la etapa de reducción y la reacción MSR. Por el contrario, la relación Cu/Ga y Zn/Ga sí que sufren cambios significativos en reacción disminuyendo ambas relaciones en MSR. Estos resultados parecen indicar que el Ga segrega hacia la superficie del catalizador.

**Tabla 4.9.** Relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga del catalizador CuZnGa-OH en reducción y en MSR a una profundidad de análisis de 2.0 nm.

Muestra	Proceso	Cu/Zn	Cu/Ga	Zn/Ga
CuZnGa-OH	Reducción	0.352	1.980	5.626
	MSR	0.270	0.551	2.038

### 4.3.3. Catalizador comercial G66-MR

#### 4.3.3.1. Espectros APXPS de los niveles $Zn2p_{3/2}$ , $Cu2p$ y $CuLVV$

Los espectros APXPS de los niveles internos  $Zn2p$  y  $Cu2p$  del catalizador comercial G66-MR y sus correspondientes valores de BE se muestran en la Tabla 4.10 y en la Figura 4.12. Cabe destacar que el nivel  $Al2p$ , el más estudiado para este elemento, coincide en BE con el nivel  $Cu3p$ . Como el catalizador comercial contiene un 67.5% de Cu y un 5.8 % de Al (Tabla 4.1), no fue posible incorporar una componente adicional referida al  $Al2p$ . Es por ello por lo que este espectro no se muestra.

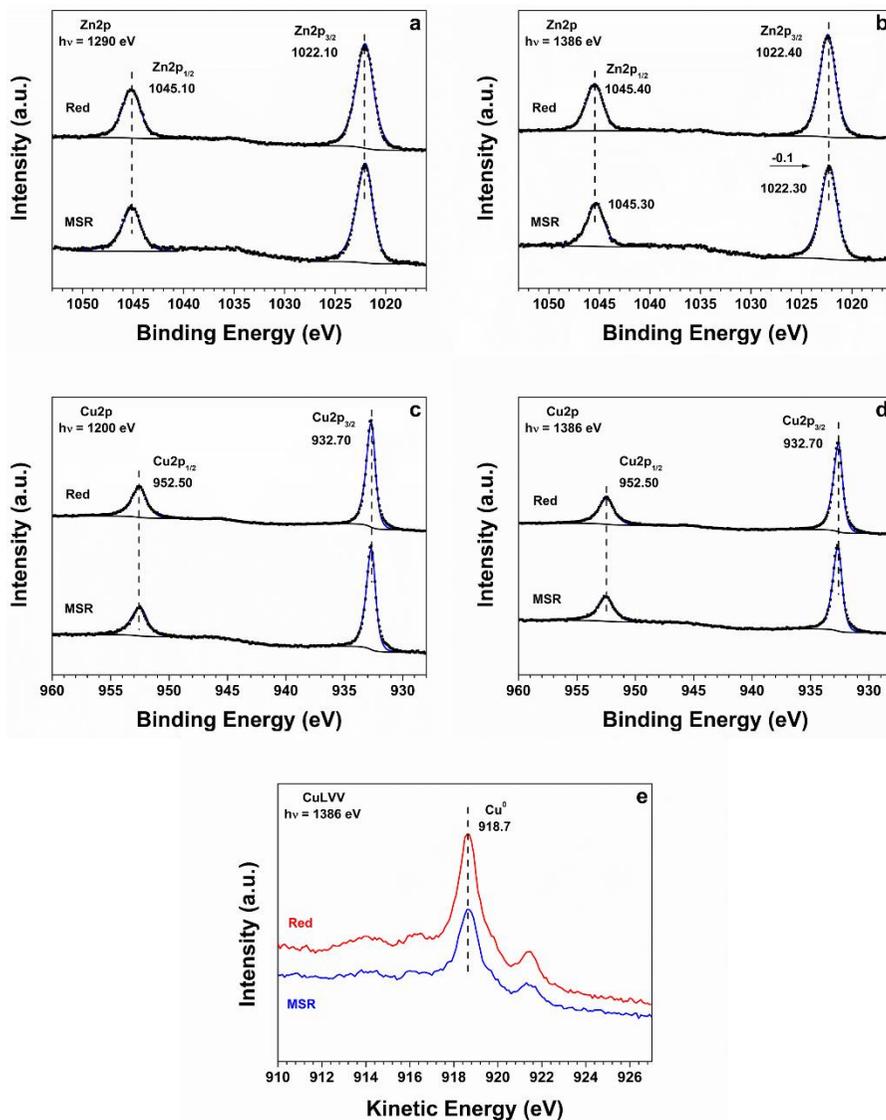
**Tabla 4.10.** Energías de ligadura (BE, eV) de los niveles internos  $Zn2p_{3/2}$  y  $Cu2p_{3/2}$  a diferente profundidad de muestra del catalizador comercial G66-MR en condiciones in situ de reducción ( $H_2$ , 2.5 mbar) y de MSR (1.0 mbar MeOH + 1.5 mbar  $H_2O$ ) en estado estacionario (tras 3 h) [25].

Nivel Interno	hv (eV) <sup>a</sup>	Profundidad (nm) <sup>b</sup>	BE (eV) ( $H_2$ )	BE (eV) (MSR)	$\Delta BE$ (eV) (MSR- $H_2$ )
$Zn2p_{3/2}$	1290	2.0	1022.10	1022.10	0
	1386	2.4	1022.40	1022.30	-0.10
$Cu2p_{3/2}$	1200	2.0	932.70	932.70	0
	1386	2.8	932.70	932.70	0

<sup>a</sup>Energía de fotón incidente. <sup>b</sup>Profundidad de análisis calculada utilizando el programa QUASES-IMFP-TPP2M [28] para el cálculo del IMFP a partir del ZnO (apartado 3.2.3.3).

El nivel  $Zn2p$  fue adquirido a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1290$  y  $1386$  eV, variando así la profundidad de muestreo, 2.0 y 2.4 nm, respectivamente. Como se puede apreciar tanto en la Tabla 4.10 como en la Figura 4.12a y b, no se observa ningún desplazamiento significativo en el valor de BE en MSR.

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR



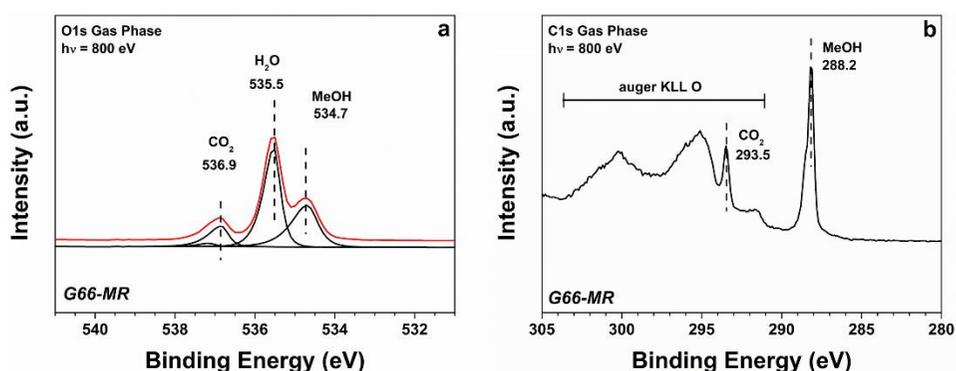
**Figura 4.12.** Espectros APXPS del catalizador comercial G66-MR bajo 2.5 mbar de  $H_2$  (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar  $H_2O$ ) de los niveles: (a) Zn2p analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1290$  eV ( 2.0 nm), (b) Zn2p a  $h\nu = 1386$  eV ( 2.4 nm), (c) Cu2p a  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm), (d) Cu2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm) y (e) auger CuLVV a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm).

El nivel Cu2p fue adquirido a varias profundidades de muestra, a 2.0 nm ( $h\nu = 1200$  eV) y a 2.8 nm ( $h\nu = 1386$  eV). Como se puede apreciar en la Tabla 4.10 y en la Figura 4.12c y d, en esta muestra no se observó ningún desplazamiento

en el valor de BE en MSR, ya que el valor de BE es el mismo en reducción y en MSR, 932.70 eV. Este valor puede estar asociado a  $\text{Cu}^0$  o  $\text{Cu}^+$ , pero el pico principal de los electrones auger  $\text{CuLVV}$  (Figura 4.12e) aparece a una energía cinética de 918.7 eV, determinando la existencia de especies  $\text{Cu}^0$  en el catalizador comercial G66-MR [29].

#### 4.3.3.2. Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s)

Los espectros de la fase gas de los niveles internos O1s y C1s se han analizado con una energía  $h\nu = 800$  eV y se muestran en la Figura 4.13. En la Tabla 4.11 se muestran los valores de área de las componentes ajustadas del espectro de la fase gas O1s. Se observaron 3 picos a 534.7, 535.5 y 536.9 eV en el nivel O1s, que en literatura están asociados a MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente [35]. En el espectro C1s se observan dos picos estrechos bien definidos a 288.0 eV y a 293.5 eV, asociados a MeOH y  $\text{CO}_2$ , respectivamente [35]. En este nivel, también se observan varios picos anchos entre 305-290 eV (495-310 eV de KE) que están asociados a electrones auger KLL del oxígeno [38]. Al igual que en los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH, no se observó ningún pico correspondiente a CO. Este hecho tiene sentido ya que este catalizador, al igual que los otros, también presentó una baja selectividad a CO en los estudios catalíticos previos.



**Figura 4.13.** Espectros APXPS de la fase gas de los niveles internos (a) O1s y (b) C1s analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV del catalizador comercial G66-MR a las 2 horas de reacción MSR.

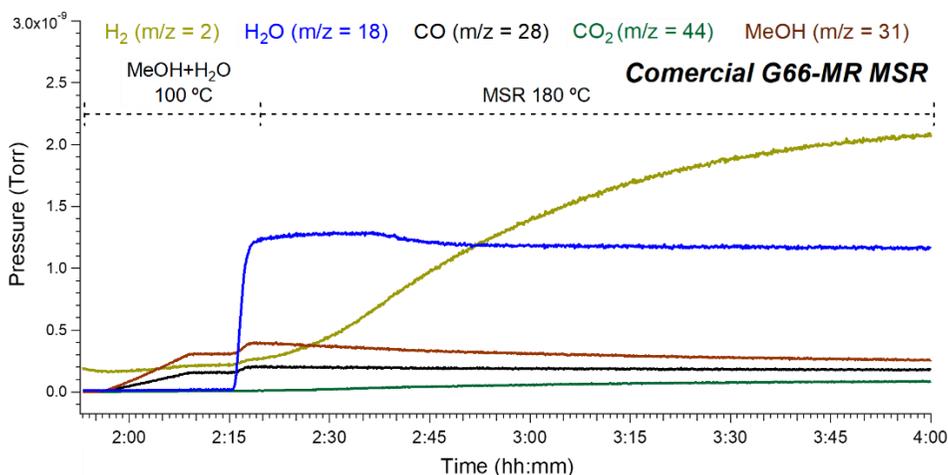
## 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

**Tabla 4.11.** Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS del espectro APXPS de la fase gas del nivel interno O1s analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV en MSR a 180 °C sobre el catalizador comercial G66-MR y valores de la relación entre áreas  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2/\text{MeOH}$ .

Muestra	AMeOH	ACO <sub>2</sub>	AH <sub>2</sub> O	ACO <sub>2</sub> /AH <sub>2</sub> O	ACO <sub>2</sub> /AMeOH
G66-MR	11912.2	4401.7	17960.3	0.25	0.37

### 4.3.3.3. Evolución de los productos de reacción (RGA)

La evolución de los productos de reacción, llevada a cabo en la estación APXPS sobre el catalizador comercial G66-MR, se ha representado en la Figura 4.14 y los valores derivados del espectro de masas se muestran en la Tabla 4.12. Como se puede apreciar, la masa de  $\text{H}_2$  ( $m/z = 2$ ) aumenta de manera notoria en MSR a 180 °C. El  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) también aumenta con el transcurso de la reacción MSR, mientras que, como en los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH, no se ha observado un aumento en la señal de CO ( $m/z = 28$ ) coincidiendo con lo observado en la fase gas.



**Figura 4.14.** Evolución del  $\text{H}_2$  (caqui),  $\text{H}_2\text{O}$  (azul), CO (negro),  $\text{CO}_2$  (verde) y MeOH (burdeos) en MSR a 180 °C (sobre el catalizador comercial G66-MR) adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS.

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

**Tabla 4.12.** Valores de presiones relativas extraídas del análisis del espectro de masas del catalizador comercial G66-MR sometido a condiciones de MSR a 180 °C (2 h).

Muestra	CO <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> /MeOH	CO <sub>2</sub> /MeOH
G66-MR	0.60	1.82	0.08	8.39	0.34

##### 4.3.3.4. Cuantificación relativa

En la Tabla 4.13 se muestran los valores de la cuantificación relativa de Cu y Zn a partir de los espectros APXPS de los niveles internos Cu2p y Zn2p analizados a energías de fotón de 1200 y 1290 eV, respectivamente, es decir, a una profundidad de 2.0 nm. Como se puede apreciar, el valor Cu/Zn en la etapa de reducción y MSR son muy similares, no encontrándose una diferencia significativa.

**Tabla 4.13.** Relación atómica Cu/Zn del catalizador comercial G66-MR en reducción y en MSR a una profundidad de 2.0 nm.

Muestra	Proceso	Cu/Zn
G66-MR	Reducción	0.684
	MSR	0.563

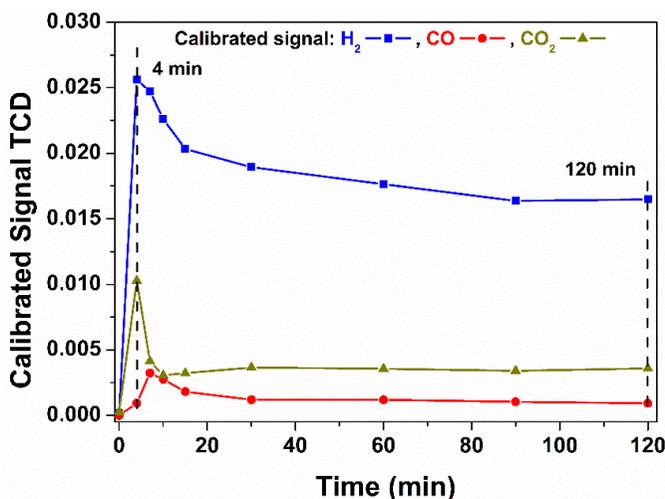
#### 4.4. Estudios XPS a escala laboratorio

En los experimentos de tiempo-resuelto llevados a cabo sobre la muestra CuZnGa en la estación de APXPS del sincrotrón ALBA se observó, a tiempos cortos de reacción en el nivel O1s, la aparición de una componente a 530.4 eV que se asoció a especies oxidadas de cobre, Cu<sub>2</sub>O. Para profundizar en esta oxidación del catalizador CuZnGa a tiempos de reacción cortos, analizando su evolución dinámica, se hicieron estudios a escala de laboratorio en un reactor HPCR conectado al equipo XPS mediante UHV. Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos diferentes. En el primero se llevó a cabo la reacción MSR en el reactor HPCR parando la reacción a 4 min y a 120 min (estado estacionario). En

el segundo experimento se realizaron estudios de ciclos secuenciales de cada reactivo (MeOH, H<sub>2</sub>O) por separado para establecer una correlación con los estudios catalíticos, que se mostrarán en el apartado 4.7.

##### 4.4.1. Estudios XPS parando la reacción MSR a tiempos determinados

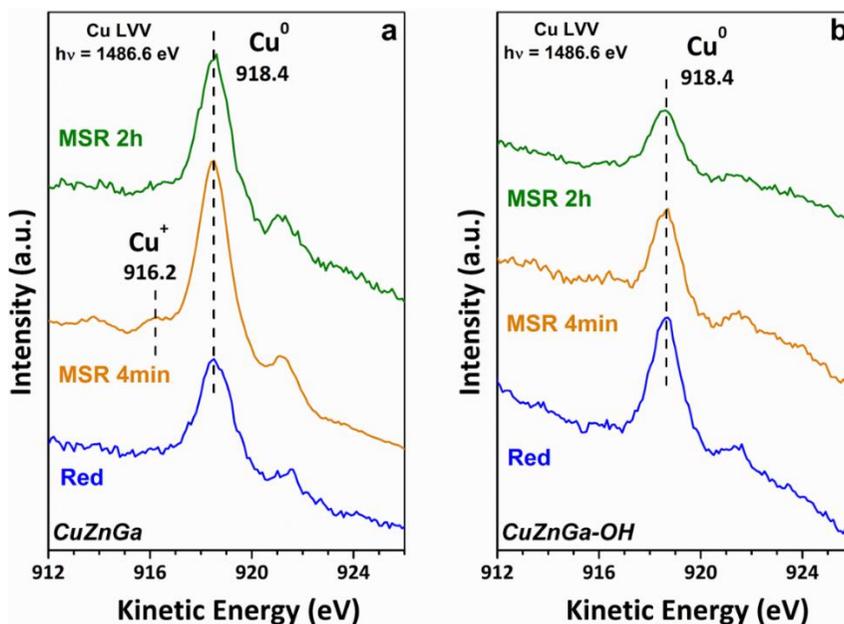
En primer lugar, como referencia para nuestros estudios posteriores, se llevó a cabo la reacción de MSR en el reactor HPCR a 180 °C durante dos horas sobre en catalizador CuZnGa. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases a 4, 7, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 min con el fin de estudiar la evolución de los productos de reacción con el tiempo de reacción. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases usando un detector TCD y se muestran en la Figura 4.15. Como se puede apreciar, el máximo de producción de H<sub>2</sub> se produce a 4 min, alcanzándose un estado estacionario entre 30-120 min de reacción. En base a estos resultados, se llevaron a cabo varios experimentos sobre los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH parando la reacción MSR a 4 (punto de máxima producción de H<sub>2</sub>) y a 120 min (estado estacionario). Una vez paradas las reacciones en estos puntos, las muestras fueron transferidas en UHV a la cámara de análisis XPS.



**Figura 4.15.** Señal de cromatografía de gases usando un detector TCD para el análisis de los productos de reacción H<sub>2</sub> (azul), CO (rojo) y CO<sub>2</sub> (verde) en el catalizador CuZnGa.

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

Cuando se paró la reacción a los 4 min, el espectro de los electrones auger CuLVV en el catalizador CuZnGa (Figura 4.16a) muestra además del pico principal a 918.4 eV, referido a especies  $\text{Cu}^0$  [29], una componente a 916.2 eV, asignado a especies  $\text{Cu}^+$  [39]. Esta componente  $\text{Cu}^+$  no está presente a los 120 min de reacción, indicando que, con el transcurso de la reacción, las partículas de cobre inicialmente oxidadas se reducen. Dado que esto contradice parcialmente los resultados obtenidos en APXPS, postulamos que sólo la capa más superficial de las partículas de cobre se reduce en condiciones de reacción, manteniendo la capa intermedia ligeramente oxidada. De ese modo, se explica la presencia de especies de oxígeno en capas intermedias (OSS), detectadas en condiciones de reacción en estado estacionario en los estudios APXPS. La menor resolución y mayor profundidad de análisis en los experimentos XPS a escala de laboratorio impide la detección de estas especies OSS de la partícula de cobre, apareciendo el cobre reducido tras reacción.



**Figura 4.16.** Espectro auger CuLVV analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV ( $\text{Al K}\alpha$ ) de los catalizadores (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH en diferentes etapas: reducción in situ con  $\text{H}_2$  (azul), en condiciones de MSR parando la reacción a los 4 min (naranja) y 120 min (verde). (Figura adaptada [25]).

Se llevó a cabo el mismo procedimiento con la muestra CuZnGa-OH, parando la reacción MSR a 4 min y a 120 min. Los espectros CuLVV auger de la muestra CuZnGa-OH se muestran en la Figura 4.16b. Como se puede apreciar, el cobre permanece reducido tanto en reducción como en MSR a 4 min y a 120 min, es decir, en el catalizador CuZnGa-OH no se observa la oxidación parcial de las especies de cobre a 4 min, sí observadas en el catalizador CuZnGa.

### 4.4.2. Estudios XPS tras pulsos consecutivos MeOH/H<sub>2</sub>O

Con el fin de establecer una correlación con estudios catalíticos, los cuales se mostrarán en el apartado 4.7, y profundizar más en detalle en el comportamiento redox de las especies de cobre, se realizaron experimentos alternando ciclos de MeOH-H<sub>2</sub>O y analizando por XPS el estado de los catalizadores.

#### 4.4.2.1. Catalizador CuZnGa

Los valores de BE del nivel Cu2p<sub>3/2</sub>, el parámetro auger ( $\alpha$ ) y la cuantificación relativa de Cu, Zn y Ga se muestran en la Tabla 4.14. Según los datos de XPS, tras la reducción en H<sub>2</sub> de la muestra CuZnGa, las especies de cobre están reducidas (Cu2p<sub>3/2</sub> BE de 932.7 eV y Cu ( $\alpha$ ) de 1851.3 eV) [40]. Estas especies de cobre inicialmente reducidas tras H<sub>2</sub>, se oxidan a Cu<sup>+</sup> en presencia de H<sub>2</sub>O (Cu2p<sub>3/2</sub> BE de 933.0 eV y Cu ( $\alpha$ ) de 1849.1 eV) [40], y se reducen en presencia de metanol (Cu2p<sub>3/2</sub> BE de 932.7 eV y Cu ( $\alpha$ ) de 1851.2 eV). Se ha demostrado que este comportamiento es independiente de si el catalizador previamente reducido se expone primero a H<sub>2</sub>O (Ciclo 1) o a MeOH (Ciclo 2). Además, en base a la cuantificación relativa de los elementos en superficie se ha observado una segregación superficial de Cu en presencia de H<sub>2</sub>O, y de Zn y Ga en presencia de metanol. Así, la relación atómica Cu/Zn cambia de ~2.5 (en H<sub>2</sub>O) a ~1 (en MeOH), y la relación molar Cu/Ga de ~14 (en H<sub>2</sub>O) a ~5 (en MeOH), manteniéndose la relación Zn/Ga constante. Este comportamiento es reversible a lo largo de varios ciclos, revelando un alto dinamismo del catalizador dependiendo de las condiciones proporcionadas por el reactivo, es decir, si el catalizador se

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

enfrenta a condiciones más oxidantes como es el H<sub>2</sub>O o más reductoras como es el MeOH.

**Tabla 4.14.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p<sub>3/2</sub>, parámetro auger ( $\alpha$ , eV) y relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga, extraídos de los espectros XPS adquiridos a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV, del catalizador CuZnGa expuesto a ciclos secuenciales de MeOH y H<sub>2</sub>O [25].

CuZnGa: CICLO 1					
Atmósfera	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu ( $\alpha$ )*	Cu/Zn	Cu/Ga	Zn/Ga
H <sub>2</sub>	932.7	1851.3	1.0	5.5	5.5
H <sub>2</sub> O	933.0	1849.1	1.3	8.5	6.4
MeOH	932.8	1851.3	0.9	5.3	5.6
H <sub>2</sub> O	933.0	1849.0	1.7	9.7	5.7
CuZnGa: CICLO 2					
Atmósfera	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu( $\alpha$ )*	Cu/Zn	Cu/Ga	Zn/Ga
H <sub>2</sub>	932.7	1851.3	1.0	5.5	5.5
MeOH	932.7	1851.3	0.8	4.9	5.8
H <sub>2</sub> O	933.0	1849.1	2.6	14.4	5.5
MeOH	932.7	1851.2	0.8	4.8	5.5
H <sub>2</sub> O	933.0	1849.0	2.3	12.7	5.5

\*Parámetro auger Cu ( $\alpha = \text{Cu}2p_{3/2}$  (BE, eV) + CuLVV (KE, eV)).

#### 4.4.2.2. Catalizador CuZnGa-OH

Los valores de BE, el parámetro auger ( $\alpha$ ) y la cuantificación relativa de este catalizador, estudiado bajo la adición de ciclos secuenciales de MeOH-H<sub>2</sub>O, se muestran en la Tabla 4.15. Como se puede apreciar, tras la reducción el cobre está reducido (BE Cu2p<sub>3/2</sub> de 932.8 eV y Cu ( $\alpha$ ) de 1851.2 eV) [40]. Cuando se introduce el MeOH, el cobre sigue reducido (BE Cu2p<sub>3/2</sub> de 932.8 eV y Cu ( $\alpha$ ) de 1851.3 eV). Cuando se dosifica el pulso de H<sub>2</sub>O, se observa, al igual que en el catalizador CuZnGa, una oxidación de las especies de cobre, ya que el parámetro auger ( $\alpha$ ) es de 1849.0 eV, asociado a especies Cu<sup>+</sup> [40], aun cuando no se observan apenas cambios en la BE del Cu2p<sub>3/2</sub>. En cuanto a la cuantificación relativa de Cu,

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

Zn y Ga no se observan cambios significativos entre la reducción y los diferentes pulsos de MeOH-H<sub>2</sub>O.

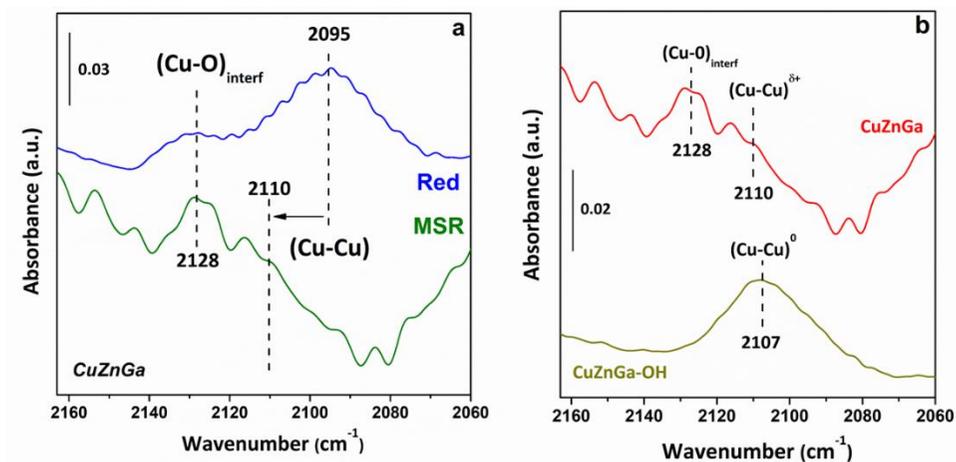
**Tabla 4.15.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p<sub>3/2</sub>, parámetro auger ( $\alpha$ , eV) y relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga, extraídos de los espectros XPS adquiridos a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV, del catalizador CuZnGa-OH expuesto a ciclos secuenciales de MeOH y H<sub>2</sub>O [25].

Pulsos CuZnGa-OH					
Atmósfera	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu( $\alpha$ )*	Cu/Zn	Cu/Ga	Zn/Ga
H <sub>2</sub>	932.8	1851.2	0.4	1.1	2.7
MeOH	932.8	1851.3	0.3	0.9	2.8
H <sub>2</sub> O	932.9	1849.0	0.3	1.0	2.9
MeOH	932.8	1851.3	0.3	0.9	2.9
H <sub>2</sub> O	932.9	1849.0	0.4	1.3	2.8

\*Parámetro auger Cu ( $\alpha = \text{Cu}2p_{3/2}(\text{BE}, \text{eV}) + \text{CuLVV}(\text{KE}, \text{eV})$ ).

#### 4.5. Estudios IR

Los experimentos hasta ahora explicados en este capítulo parecen indicar la presencia de especies OSS en el catalizador CuZnGa tras ser sometido a condiciones de reacción. Cabe esperar que estas especies OSS de la partícula metálica modifiquen las propiedades electrónicas de los átomos de cobre más superficiales [30], por lo que se llevaron a cabo experimentos de IR con titración de CO como molécula sonda analizando las muestras tras reducción y tras 2 h en MSR. Como se observa en la Figura 4.17a, en la reducción in situ llevada a cabo sobre el catalizador CuZnGa, se observa una banda inicial de IR a 2095 cm<sup>-1</sup> que corresponde a CO interaccionando sobre especies de cobre metálicas (Cu<sup>0</sup>) [41]. Esta banda no se observa tras MSR, pero aparece una nueva banda a mayor frecuencia (2110 cm<sup>-1</sup>). Esta banda a frecuencias mayores puede estar relacionada con CO interaccionando con especies metálicas positivamente cargadas [42,43], es decir, Cu <sup>$\delta^+$</sup> . Por el contrario, sólo especies Cu<sup>0</sup> han sido observadas sobre la muestra CuZnGa-OH tras MSR (Figura X.17b).



**Figura 4.17.** Espectros IR de adsorción de CO a  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a) de la muestra CuZnGa tras la etapa de reducción (azul) y tras 2 h de reacción MSR (verde) y (b) tras 2 h en reacción MSR obtenidos sobre los catalizadores CuZnGa (rojo) y CuZnGa-OH (caqui). (Figura adaptada [25]).

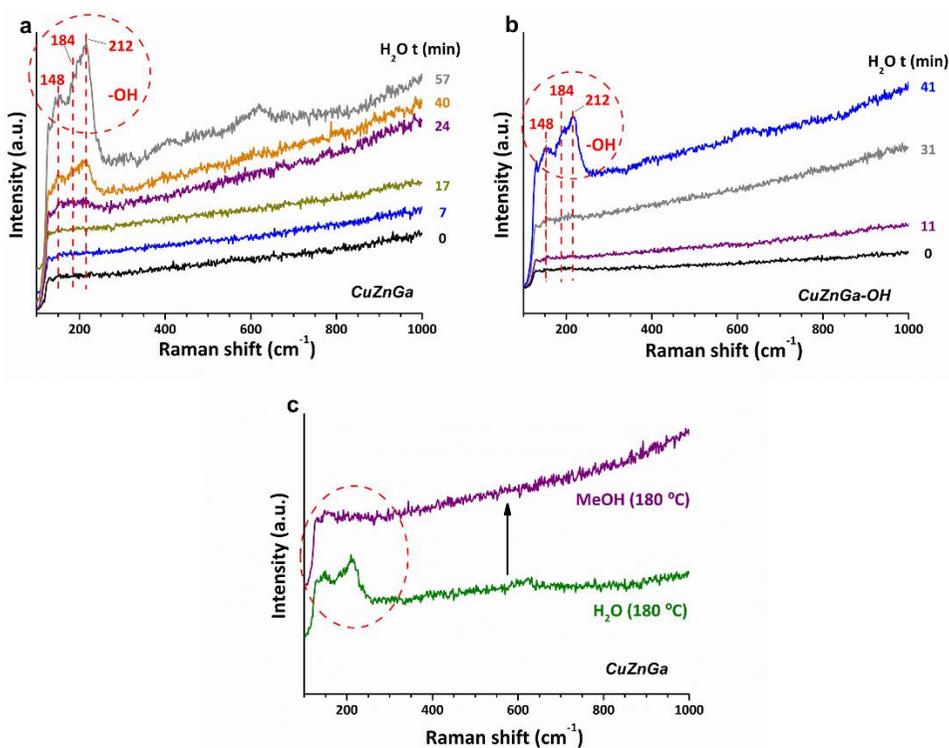
Estos resultados indican que la presencia de especies OSS modifica las propiedades electrónicas de los átomos superficiales, hecho que sólo se ha observado en la muestra CuZnGa. El estado de oxidación de las especies activas de cobre en MSR ha sido extensamente discutido en literatura donde algunos autores proponen  $\text{Cu}^+$  como centro activo [14,16–18], mejorando, en este sentido, la activación de metanol. Sin embargo, para nuestro conocimiento, no hay evidencia o discusión sobre especies OSS dando lugar a especies superficiales de cobre con densidad de carga positiva ( $\text{Cu}^{\delta+}$ ) en MSR. Este  $\text{Cu}^{\delta+}$ , podría actuar positivamente en MSR, aumentando el rendimiento catalítico.

#### 4.6. Estudios Raman

De manera análoga a los estudios realizados en el XPS a escala de laboratorio, se estudió la formación de hidroxilos u otras especies oxidadas por espectroscopia Raman. Se realizaron experimentos de dosificación de agua sobre los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH previamente reducidos. La Figura 4.18a muestra nuevas bandas Raman a 212, 184 y  $148\text{ cm}^{-1}$  formadas debido a la presencia de agua tras exponer el catalizador a una corriente de  $\text{N}_2$  saturada en  $\text{H}_2\text{O}$

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

durante a un tiempo de 24 min para la muestra CuZnGa, mientras que estas bandas aparecen en la muestra CuZnGa-OH a un tiempo de 41 min (Figura 4.18b). Estas bandas en literatura están descritas como grupos OH [44], donde la formación de especies superficiales “oxo” (por reoxidación superficial) no pueden ser completamente descartadas. La diferencia en el tiempo de respuesta entre ambas muestras puede ser indicativo de la diferente reactividad hacia la disociación de agua. Todas las bandas Raman desaparecen inmediatamente después de quitar la corriente de H<sub>2</sub>O e introducir una corriente de N<sub>2</sub> saturada en MeOH, indicando su alta reactividad (Figura 4.18c).



**Figura 4.18.** Espectros Raman a diferentes tiempos de exposición de H<sub>2</sub>O a 180 °C de las muestras (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH. (c) Espectros Raman del catalizador CuZnGa sometido a un flujo de H<sub>2</sub>O (verde) y posterior flujo de MeOH (morado) a 180 °C.

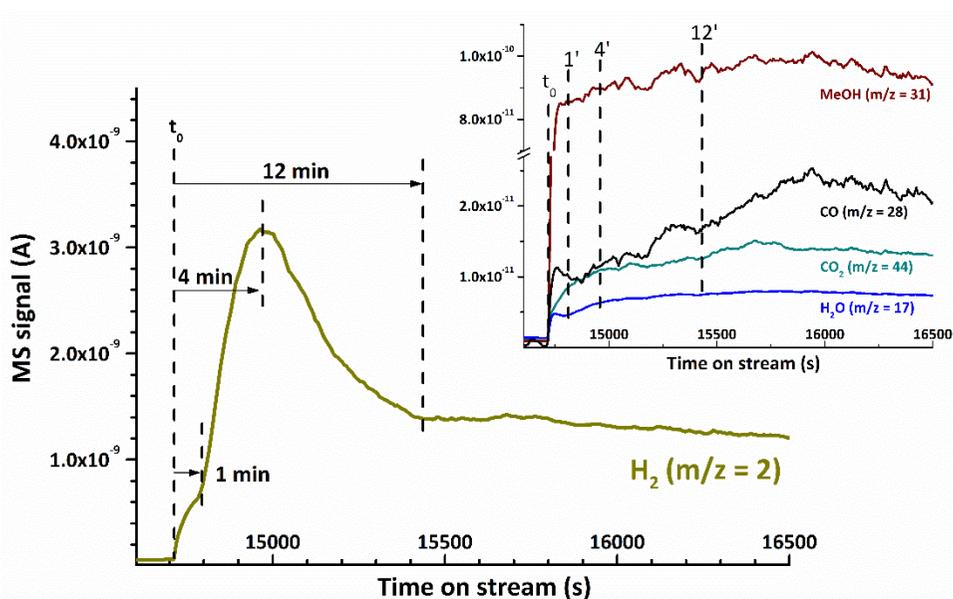
### 4.7. Estudios catalíticos seguidos por MS

#### 4.7.1. MSR a tiempo resuelto

Con el fin de evaluar el comportamiento catalítico del catalizador a tiempos de reacción iniciales, se llevó a cabo la reacción MSR en un microreactor alimentando una corriente de  $N_2$  conteniendo MeOH y  $H_2O$  en relación molar (1:1.5) y acoplado a un espectrómetro de masas. Esta configuración permite trabajar con una resolución temporal del orden de 7 s. En los estudios de resolución temporal sobre la muestra CuZnGa, se observa un incremento de la señal de  $H_2$  ( $m/z = 2$ ) en la etapa inicial (Figura 4.19) logrando su máximo valor a los 4 min y alcanzando un valor estacionario en torno a los 12 min. Cabe destacar que la formación inicial de  $H_2$  presenta un pequeño hombro a 1 min. Analizando la evolución de CO ( $m/z = 28$ ) y  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ), se puede observar un incremento en la señal de CO en el primer minuto de reacción, no observándose a penas producción de  $CO_2$ . A los 4 min, la señal de  $H_2$  logra su máximo valor mientras que no se aprecian cambios significativos en el resto de las masas. A los 12 min todos los productos logran un valor constante. Se pueden descartar efectos de difusión en la celda como responsables del fuerte aumento de  $H_2$ , ya que se comprobó que el metanol ( $m/z = 31$ ) y el agua ( $m/z = 17$ ) se estabilizan en un período de tiempo inferior a un minuto. Además, se realizó un blanco sin catalizador y no se observó esa rápida evolución de  $H_2$ . La primera formación de  $H_2$  y CO en un período de tiempo de 1 min puede provenir de la reacción de descomposición de metanol (MD), mientras que el aumento brusco posterior de  $H_2$  (en ausencia de otros fragmentos de masa) puede atribuirse a la oxidación del catalizador por la presencia del  $H_2O$  en la alimentación de reacción. El corto período de tiempo durante el cual se produce la liberación inicial de  $H_2$  impide su detección en una configuración de reactor convencional, quedando este fenómeno inapreciable cuando se trabaja en condiciones estacionarias. La reoxidación superficial del catalizador de los sitios con defectos en el óxido Zn-Ga en condiciones de MSR ya ha sido observada en los estudios de APXPS. Si bien

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

también se obtuvieron algunas evidencias de la oxidación parcial de cobre a partir de esos estudios, se necesita una visión más sólida para confirmarlo.



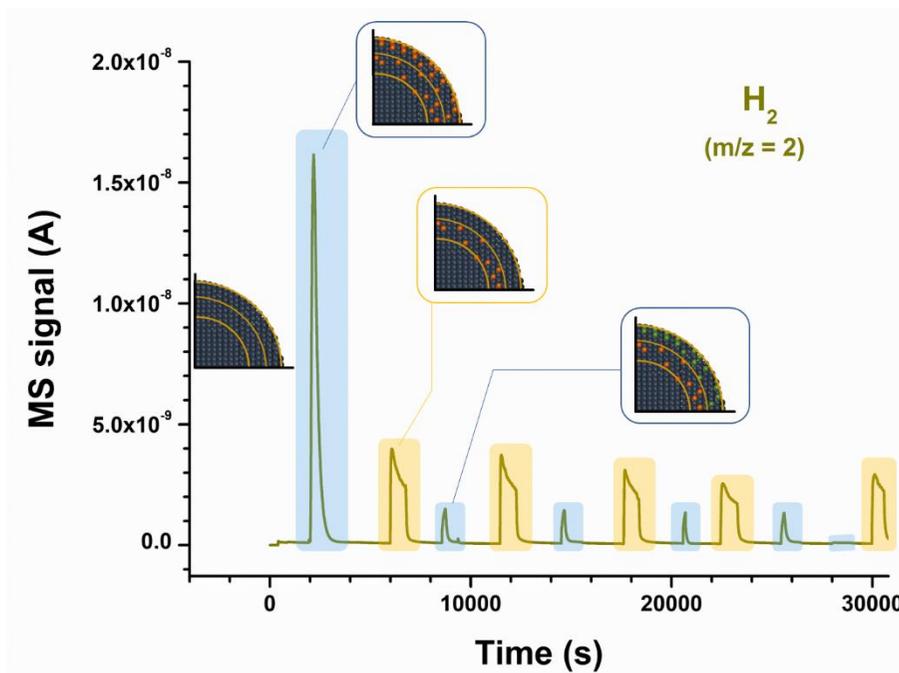
**Figura 4.19.** Producción de H<sub>2</sub> (verde) durante la reacción MSR llevada a cabo a 180 °C sobre el catalizador CuZnGa monitorizada mediante espectrometría de masas. Arriba a la derecha se muestra la evolución del resto de productos. (Figura adaptada [25]).

#### 4.7.2. Pulsos seguidos por MS

Tal y como se comentó anteriormente se realizaron los mismos experimentos de pulsos que se hicieron en los experimentos de XPS a escala de laboratorio sobre la muestra CuZnGa utilizando un microreactor conectado a MS. Se puede observar en el primer pulso de H<sub>2</sub>O, una liberación inicial alta de H<sub>2</sub>, disminuyendo notablemente en los siguientes ciclos de H<sub>2</sub>O (Figura 4.20). Suponiendo que el H<sub>2</sub> proviene de la oxidación del catalizador, este comportamiento puede explicarse por una oxidación inicial de la partícula de cobre previamente reducida, que se reduce en el pulso de metanol posterior. Si el metanol solo reduce la capa más externa, se puede pensar que la liberación de H<sub>2</sub> en el segundo pulso de H<sub>2</sub>O (debido a la reoxidación de las capas más externas) debería ser menor, como efectivamente ocurre, y los ciclos posteriores de "oxidación-

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

reducción" tendrían lugar en las capas superficiales más expuestas de las partículas de cobre (ver recuadros de la Figura 4.20). Esto confirma nuestro resultado anterior, donde las especies de oxígeno en capas intermedias (OSS) generadas in situ provienen de una oxidación inicial rápida de la partícula de cobre, seguida de una reducción de la superficie, mientras que el núcleo permanece ligeramente oxidado en condiciones de MSR.



**Figura 4.20.** Espectro de masas donde se monitoriza el  $H_2$  ( $m/z = 2$ ) en los ciclos secuenciales de  $H_2O$  (azul) y MeOH (amarillo) a  $180^\circ C$  en la muestra CuZnGa. Las esferas azules corresponden a cobre y las naranjas ( $1^a$  oxidación) y verdes ( $2^a$  oxidación) corresponden a átomos de oxígeno. (Figurada adaptada [25]).

### 4.8. Estudio de la influencia del pretratamiento de los catalizadores en MSR

En base a los resultados anteriores, donde la presencia de especies OSS ha resultado en un aumento de la actividad catalítica, se realizó un estudio controlado, con el fin de generar estas especies durante el proceso de preactivación del catalizador. Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en condiciones diferenciales ( $C < 5\%$ ) con el fin de obtener información sobre los productos primarios de reacción evitando que tengan lugar reacciones secundarias o la desactivación por bloqueo de centros activos del catalizador.

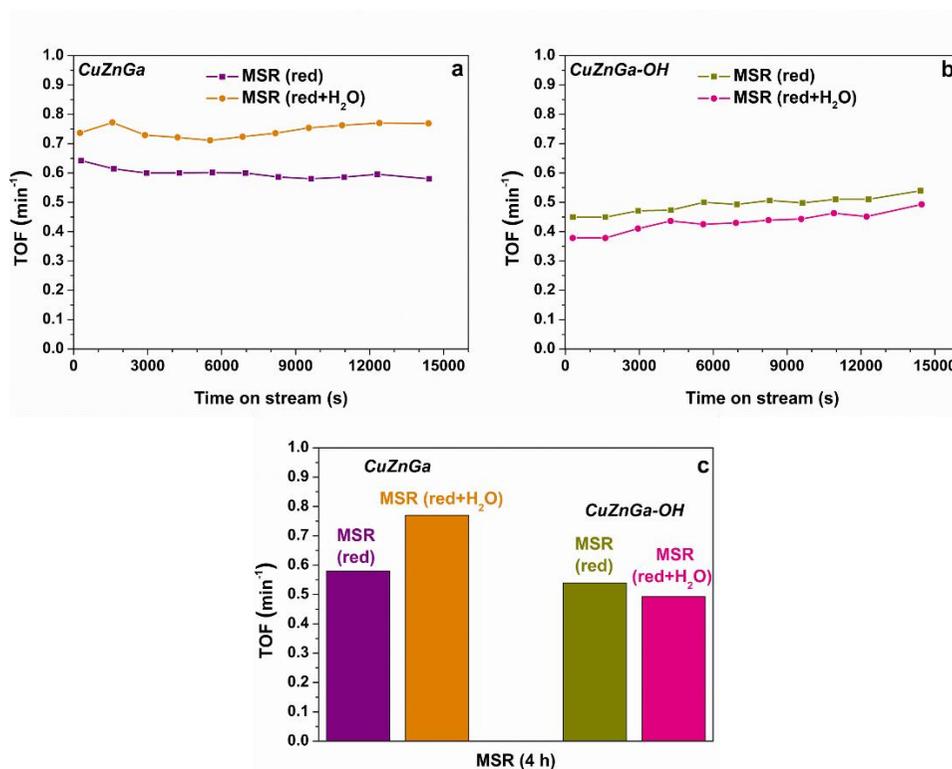
#### 4.8.1. Estudio catalítico seguido por cromatografía de gases

Tras la reducción de los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH, estos fueron sometidos a: (i) condiciones de MSR (4 h) a 180 °C o (ii) pretratamiento con H<sub>2</sub>O (17 mL·min<sup>-1</sup> de Ar/H<sub>2</sub>O – 3.75% molar H<sub>2</sub>O/Ar) de 30 min + MSR (4 h). En la Figura 4.21 se ha representado el TOF (del inglés “turnover frequency”), que expresa la cantidad de moles de H<sub>2</sub> producidos por moles de Cu superficiales expuestos (calculado mediante desorción de N<sub>2</sub>O) de cada catalizador por unidad de tiempo. En la Figura 4.21a (CuZnGa) y b (CuZnGa-OH) se ha representado el TOF a cada tiempo de reacción y la Figura 4.21c es un gráfico de barras en el que se ha expresado el TOF de los catalizadores a las 4 h de reacción MSR.

Como se puede apreciar en la reacción MSR llevada a cabo sobre el catalizador CuZnGa reducido y reducido + pretratamiento con H<sub>2</sub>O se observa un aumento notorio de la producción de H<sub>2</sub> al pretratar el catalizador con H<sub>2</sub>O. Por el contrario, esta tendencia no ha sido observada en el catalizador CuZnGa-OH, ya que el pretratamiento con agua no ayuda al aumento de la producción de H<sub>2</sub>, sino que incluso disminuye. Este comportamiento observado en la muestra CuZnGa pretratada con H<sub>2</sub>O, se debe probablemente a la generación de especies OSS. Una de las líneas futuras de investigación para este catalizador, sería continuar estudiando la posibilidad de pretratarlo de diferentes maneras, por ejemplo, con

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

diferentes corrientes de O<sub>2</sub>, con el fin de comprobar si favorece el aumento de la actividad catalítica.



**Figura 4.21.** TOF (min<sup>-1</sup>) de los catalizadores (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH a diferentes tiempos de reacción MSR a 180 °C tras ser previamente reducidos (morado y caquí, respectivamente) o reducidos + pretratamiento con H<sub>2</sub>O (naranja y rosa, respectivamente). (c) TOF de los catalizadores a las 4 h en MSR.

#### 4.9. Conclusiones

-Se ha observado la formación de especies de oxígeno en las capas intermedias (OSS) únicamente en el catalizador más activo CuZnGa.

-La presencia de estas especies OSS se debe a una rápida oxidación y una posterior reducción de la partícula de cobre, eventos que tienen lugar en la etapa inicial de la reacción.

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

---

-La formación de estas especies OSS en el catalizador CuZnGa modifica las propiedades electrónicas de los átomos de cobre más superficiales, otorgándoles una densidad de carga positiva ( $\text{Cu}^{\delta+}$ ), e influenciando positivamente en la actividad catalítica.

-No se ha observado reestructuración del catalizador CuZnGa en condiciones in situ de MSR, mientras que para el catalizador CuZnGa-OH sí.

-Oxidación parcial de las especies de Cu a tiempos cortos de reacción (4 min) en el catalizador CuZnGa, no observado en CuZnGa-OH.

-Alto dinamismo del catalizador CuZnGa cuando es sometido a atmósferas oxidantes y reductoras, produciéndose una segregación de las partículas de cobre hacia la superficie cuanto más oxidante es la atmósfera ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

-Los catalizadores CuZnGa y CuZnGa-OH presentan diferente reactividad para disociar el  $\text{H}_2\text{O}$ , mostrando una mayor reactividad la muestra más activa (CuZnGa) y por tanto es más fácilmente oxidable.

-El pretratamiento con  $\text{H}_2\text{O}$  del catalizador CuZnGa es beneficioso ya que aumenta la producción de  $\text{H}_2$  debido a las especies OSS generadas durante el pretratamiento. Por el contrario, en el catalizador CuZnGa-OH no se ha observado ningún beneficio del pretratamiento con agua.

#### 4.10. Bibliografía

1. Hohn, K.L.; Lin, Y.C. Catalytic partial oxidation of methanol and ethanol for hydrogen generation. *ChemSusChem* **2009**, 2, 927–940, doi:10.1002/cssc.200900104.
2. Jones, S.D.; Hagelin-Weaver, H.E. Steam reforming of methanol over  $\text{CeO}_2$ - and  $\text{ZrO}_2$ -promoted Cu–ZnO catalysts supported on nanoparticle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 90, 195–204, doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.013.
3. Esposito, S.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Cammarano, C.; Pernice, P.; Aronne, A. Highly dispersed sol–gel synthesized Cu–ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 372, 48–57, doi:10.1016/j.apcata.2009.10.006.
4. Tonelli, F.; Gorriz, O.; Tarditi, A.; Cornaglia, L.; Arrúa, L.; Cristina Abello, M. Activity and stability of a CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for methanol steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 13379–13387, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.08.046.

#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

---

- Oguchi, H.; Nishiguchi, T.; Matsumoto, T.; Kanai, H.; Utani, K.; Matsumura, Y.; Imamura, S. Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *281*, 69–73, doi:10.1016/j.apcata.2004.11.014.
- Liu, X.; Ramírez de la Piscina, P.; Toyir, J.; Homs, N. CO<sub>2</sub> reduction over Cu-ZnGaMO (M=Al, Zr) catalysts prepared by a sol-gel method: Unique performance for the RWGS reaction. *Catal. Today* **2017**, *296*, 181–186, doi:10.1016/j.cattod.2017.04.022.
- Tong, W.; West, A.; Cheung, K.; Yu, K.-M.; Tsang, S.C.E. Dramatic Effects of Gallium Promotion on Methanol Steam Reforming Cu-ZnO Catalyst for Hydrogen Production: Formation of 5 Å Copper Clusters from Cu-ZnGaOx. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1231–1244, doi:10.1021/cs400011m.
- Nakamura, J.; Choi, Y.; Fujitani, T. On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Top. Catal.* **2003**, *22*, 277–285, doi:10.1023/A:1023588322846.
- Rameshan, C.; Stadlmayr, W.; Penner, S.; Lorenz, H.; Memmel, N.; Hävecker, M.; Blume, R.; Teschner, D.; Rocha, T.; Zemlyanov, D.; et al. Hydrogen production by methanol steam reforming on copper boosted by zinc-assisted water activation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 3002–3006, doi:10.1002/anie.201106591.
- Föttinger, K.; Rupprechter, G. In Situ Spectroscopy of Complex Surface Reactions on Supported Pd-Zn, Pd-Ga, and Pd(Pt)-Cu Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3071–3079, doi:10.1021/ar500220v.
- Yang, H.-M.; Liao, P.-H. Preparation of Catalyst Ni-Cu/CNTs by Chemical Reduction with Formaldehyde for Steam Reforming of Methanol. *Catal. Letters* **2008**, *121*, 274–282, doi:10.1007/s10562-007-9329-9.
- Kniep, B.L.; Girgsdies, F.; Ressler, T. Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming. *J. Catal.* **2005**, *236*, 34–44, doi:10.1016/j.jcat.2005.09.001.
- Kniep, B.L.; Girgsdies, F.; Ressler, T. Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming. *J. Catal.* **2005**, *236*, 34–44, doi:10.1016/j.jcat.2005.09.001.
- Sá, S.; Silva, H.; Brandão, L.; Sousa, J.M.; Mendes, A. Catalysts for methanol steam reforming-A review. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 43–57, doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.015.
- Tong, W.; West, A.; Cheung, K.; Yu, K.M.; Tsang, S.C.E. Dramatic effects of gallium promotion on methanol steam reforming Cu-ZnO catalyst for hydrogen production: Formation of 5 Å copper clusters from Cu-ZnGaOx. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1231–1244, doi:10.1021/cs400011m.
- Oguchi, H.; Kanai, H.; Utani, K.; Matsumura, Y.; Imamura, S. Cu<sub>2</sub>O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *293*, 64–70, doi:10.1016/j.apcata.2005.07.010.
- Mrad, M.; Gennequin, C.; Aboukaïs, A.; Abi-Aad, E. Cu/Zn-based catalysts for H<sub>2</sub> production via steam reforming of methanol. *Catal. Today* **2011**, *176*, 88–92, doi:10.1016/j.cattod.2011.02.008.

18. Das, D.; Llorca, J.; Dominguez, M.; Colussi, S.; Trovarelli, A.; Gayen, A. Methanol steam reforming behavior of copper impregnated over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> derived from a surfactant assisted coprecipitation route. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 10463–10479, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.130.
19. Liu, L.; Zakharov, D.N.; Arenal, R.; Concepcion, P.; Stach, E.A.; Corma, A. Evolution and stabilization of subnanometric metal species in confined space by in situ TEM. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–10, doi:10.1038/s41467-018-03012-6.
20. Concepción, P.; García, S.; Hernández-Garrido, J.C.; Calvino, J.J.; Corma, A. A promoting effect of dilution of Pd sites due to gold surface segregation under reaction conditions on supported Pd-Au catalysts for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene. *Catal. Today* **2016**, *259*, 213–221, doi:10.1016/j.cattod.2015.07.022.
21. Moliner, M.; Gabay, J.E.; Kliewer, C.E.; Carr, R.T.; Guzman, J.; Casty, G.L.; Serna, P.; Corma, A. Reversible Transformation of Pt Nanoparticles into Single Atoms inside High-Silica Chabazite Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15743–15750, doi:10.1021/jacs.6b10169.
22. Divins, N.J.; Angurell, I.; Escudero, C.; Pérez-Dieste, V.; Llorca, J. Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalysts. *Science (80-. )*. **2014**, *346*, 620–623, doi:10.1126/science.1258106.
23. Escudero, C.; Salmeron, M. From solid-vacuum to solid-gas and solid-liquid interfaces: In situ studies of structure and dynamics under relevant conditions. *Surf. Sci.* **2013**, *607*, 2–9, doi:10.1016/j.susc.2012.08.007.
24. Ribeirinha, P.; Mateos-Pedrero, C.; Boaventura, M.; Sousa, J.; Mendes, A. CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature MSR reaction: Synthesis, characterization and kinetic model. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *221*, 371–379, doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.040.
25. Ruano, D.; Cored, J.; Azenha, C.; Pérez-Dieste, V.; Mendes, A.; Mateos-Pedrero, C.; Concepción, P. Dynamic Structure and Subsurface Oxygen Formation of a Working Copper Catalyst under Methanol Steam Reforming Conditions: An *in Situ* Time-Resolved Spectroscopic Study. *ACS Catal.* **2019**, 2922–2930, doi:10.1021/acscatal.8b05042.
26. Chen, Y.; Ding, H.; Sun, S. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles supported on amorphous SiO<sub>2</sub>. *Nanomaterials* **2017**, *7*, doi:10.3390/nano7080217.
27. Lee, J.H.; Kim, C.H.; Kim, H.S.; Park, J.H.; Ryu, J.H.; Baek, K.H.; Do, L.M. Stability characteristics of gallium-doped zinc-tin-oxide thin-film transistors fabricated using a sol-gel method. *J. Korean Phys. Soc.* **2013**, *62*, 1176–1182, doi:10.3938/jkps.62.1176.
28. Tougaard, S. QUASES: Software packages to characterize surface nano-structures by analysis electron spectra Available online: <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tp2m/>.
29. Bukhtiyarov, V. I.; Prosvirin, I. P.; Tikhomirov, E. P.; Kaichev, V. V.; Sorokin, A. M.; Evstigneev, V. V. In situ study of selective oxidation of methanol to formaldehyde over copper. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *79*, 181–188, doi:10.1023A:1024184423361.
30. Eilert, A.; Cavalca, F.; Roberts, F.S.; Osterwalder, J.; Liu, C.; Favaro, M.; Crumlin, E.J.; Ogasawara, H.; Friebel, D.; Pettersson, L.G.M.; et al. Subsurface Oxygen in Oxide-Derived Copper Electrocatalysts for Carbon Dioxide Reduction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 285–290, doi:10.1021/acs.jpcclett.6b02273.

31. Deng, X.; Verdaguer, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Surface chemistry of Cu in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *LANGMUIR* **2008**, *24*, 9474–9478, doi:10.1021/la8011052.
32. Bluhm, H.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Kleimenov, E.; Schlögl, R.; Teschner, D.; Bukhtiyarov, V.I.; Ogletree, D.F.; Salmeron, M. Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using in situ X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14340–14347, doi:10.1021/jp040080j.
33. Wu, C.H.; Eren, B.; Bluhm, H.; Salmeron, M.B. Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Cobalt Foil Model Catalyst under CO, H<sub>2</sub>, and Their Mixtures. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1150–1157, doi:10.1021/acscatal.6b02835.
34. Al-Gaashani, R.; Radiman, S.; Daud, A.R.; Tabet, N.; Al-Douri, Y. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 2283–2292, doi:10.1016/j.ceramint.2012.08.075.
35. Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, A. V.; Bluhm, H.; Bukhtiyarov, V.I. Application of near ambient pressure gas-phase X-ray photoelectron spectroscopy to the investigation of catalytic properties of copper in methanol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 303–309, doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.258.
36. Carley, A.F.; Owens, A.W.; Rajumon, M.K.; Roberts, M.W.; Jackson, S.D. Oxidation of methanol at copper surfaces. *Catal. Letters* **1996**, *37*, 79–87, doi:10.1007/BF00813523.
37. Zhang, Y.; Savara, A.; Mullins, D.R. Ambient-Pressure XPS Studies of Reactions of Alcohols on SrTiO<sub>3</sub>(100). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23436–23445, doi:10.1021/acs.jpcc.7b06319.
38. Wagner, C.D.; Zatko, D.A.; Raymond, R.H. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1445–1451, doi:10.1021/ac50059a017.
39. Fortunato, G.; Oswald, H.R.; Reller, A. Spinel-type oxide catalysts for low temperature CO oxidation generated by use of an ultrasonic aerosol pyrolysis process. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 905–911, doi:10.1039/B007306G.
40. Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898, doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
41. Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511, doi:10.1016/S0360-0564(02)47008-3.
42. Prieto, G.; Martinez, A.; Concepcion, P.; Moreno-Tost, R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. *J. Catal.* **2009**, *266*, 129–144, doi:10.1016/j.jcat.2009.06.001.
43. Boronat, M.; Concepcion, P.; Corma, A. Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations. Implications in Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16772–16784, doi:10.1021/jp905157r.

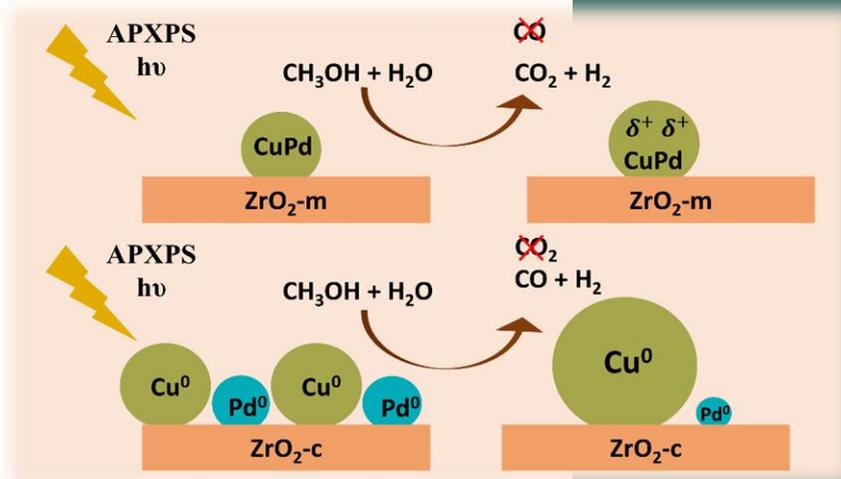
#### 4. Caracterización de catalizadores basados en Cu, Zn y Ga en condiciones MSR

---

44. Concepcion, P.; Boronat, M.; Garcia-Garcia, S.; Fernandez, E.; Corma, A. Enhanced Stability of Cu Clusters of Low Atomicity against Oxidation. Effect on the Catalytic Redox Process. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3560–3568, doi:10.1021/acscatal.7b00778.

# 5

## Influencia de la estructura cristalina del soporte $\text{ZrO}_2$ en catalizadores basados en Cu y Pd bajo condiciones de reacción MSR





### 5.1. Introducción

La mayoría de los catalizadores estudiados en la actualidad son bimetalicos ya que presentan propiedades únicas, como el efecto sinérgico entre los metales, que hacen que sean más activos que los catalizadores análogos monometalicos. Por ejemplo, en catalizadores basados en nanopartículas bimetalicas, es bien sabido que la formación de aleaciones entre varios metales, su composición, estructura electrónica e interacción con el soporte influyen de manera notoria en catálisis [1,2]. Otro punto importante de los catalizadores bimetalicos ha sido la posibilidad de reducir el coste manteniendo el rendimiento de este mediante el empleo de un metal precioso, generalmente más caro y activo, en combinación con un metal más abundante y barato, conservando las propiedades del primero [3].

Como se ha mencionado en la introducción general de la tesis, no sólo la elección de un metal u varios en el diseño de catalizadores es importante, sino que también el soporte seleccionado juega un papel crucial afectando, entre otros, a la facilidad de adsorción o desorción de reactivos y productos, a la interacción entre el soporte y el metal, a la reducibilidad de las especies metálicas, a la estabilidad del catalizador, etc, e influyendo por consiguiente en la actividad y selectividad de la reacción estudiada.

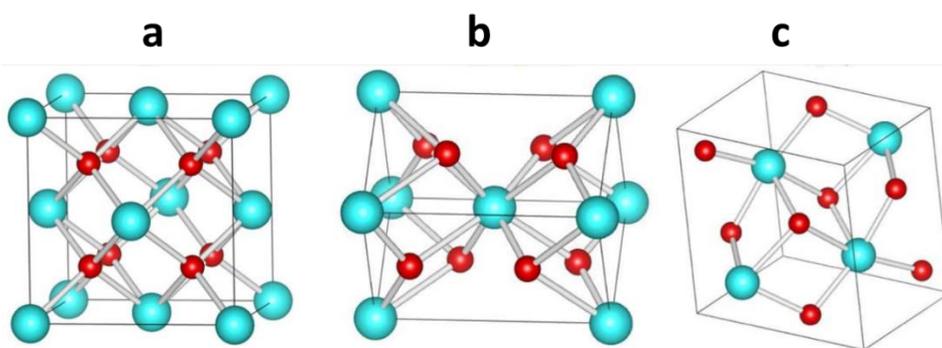
El cobre ha sido ampliamente estudiado como catalizador en la reacción de MSR debido a su alta reactividad, selectividad y bajo coste. Sin embargo, estos catalizadores son pirofóricos y se desactivan por sinterización térmica, lo que ha incentivado la adición de otros metales de los grupos 8-10 de la tabla periódica, siendo el Pd uno de los más estudiados, ya que presenta una menor selectividad hacia CO en comparación con otros metales.

En la introducción general de la tesis se citaron varios soportes interesantes ( $ZrO_2$ , ZnO,  $CeO_2$ ,  $Ga_2O_3$ , etc) en MSR y en otras reacciones debido a sus propiedades únicas. El  $ZrO_2$  se postula como un buen candidato para este propósito, ya que presenta propiedades superficiales ácido-básicas, propiedades

## 5. Influencia de la fase cristalina del $ZrO_2$ en catalizadores de Cu y Pd en MSR

redox, alta estabilidad térmica [4,5], mejora la reducibilidad y estabilidad de las especies de CuO [6,7] y previene la sinterización de nanopartículas de cobre [8], entre otras.

El  $ZrO_2$  presenta tres estructuras cristalinas diferentes [9]: monoclinica ( $ZrO_2$ -m), tetragonal ( $ZrO_2$ -t) y cúbica ( $ZrO_2$ -c). El  $ZrO_2$ -c presenta una estructura fluorita ideal (Figura 5.1a). Los cationes de Zr se encuentran situados en las caras centradas de la red (fcc), es decir, en las esquinas de una celda elemental cúbica y en el centro. Cada átomo de Zr está coordinado con ocho átomos de oxígeno equivalentes y cada anión O está coordinado tetraédricamente con cuatro cationes Zr. La celda unidad está compuesta por un átomo de Zr y dos de O con una distancia Zr-O de 2.2 Å. El  $ZrO_2$ -t presenta una estructura cúbica distorsionada (Figura 5.1b). Cada catión de Zr está rodeado de ocho átomos de oxígeno, con cuatro vecinos de oxígeno está enlazado con una distancia de enlace de 2.065 Å y el resto con una distancia de 2.455 Å. El  $ZrO_2$ -m (Figura 5.1c) presenta una baja simetría y una estructura geométrica más compleja. Cada catión de Zr está coordinado con siete átomos de oxígeno habiendo dos tipos de enlaces diferentes, uno de ellos con distancia de 2.07 Å y otro con 2.21 Å.



**Figura 5.1.** Estructura cristalina de  $ZrO_2$ : (a) cúbica, (b) tetragonal y (c) monoclinica. Las esferas en azul representan los átomos de Zr y en rojo los átomos de oxígeno [10].

La influencia de la fase cristalina del  $ZrO_2$  en la actividad catalítica ha sido investigada en varias reacciones diferentes tales como hidrogenación de  $CO_2$  [8], oxidación de CO [11], síntesis de metanol [12–14] y “wáter gas shift” [15], entre

otras. Por ejemplo, Basahel y col. [16] estudiaron las propiedades físico-químicas de  $ZrO_2$  monoclinica, tetragonal y cúbica y su influencia en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo, observando una mayor actividad el catalizador monoclinico. El aumento de la actividad catalítica en  $ZrO_2$ -m fue atribuido a varios factores, entre ellos, la presencia de una pequeña cantidad de  $ZrO_2$  deficiente en oxígeno, alta cristalinidad y densidad de grupos hidroxilos.

En MSR, la influencia de la fase cristalina ha sido estudiada por nuestros colaboradores del grupo LEPABE de la Universidade do Porto. En su estudio, como se verá en el apartado siguiente, los catalizadores fueron estudiados mediante técnicas de caracterización convencionales (XRD,  $S_{BET}$ , Quimisorción de  $N_2O$ ) y se probaron en reacción catalizadores monometálicos de Pd y bimetálicos PdCu soportados sobre  $ZrO_2$  monoclinica y cúbica. No obstante, no profundizaron en la naturaleza de los centros activos de los catalizadores. Es por ello por lo que el principal objetivo de este estudio es elucidar información relevante sobre los centros activos de los catalizadores utilizando técnicas espectroscópicas in situ.

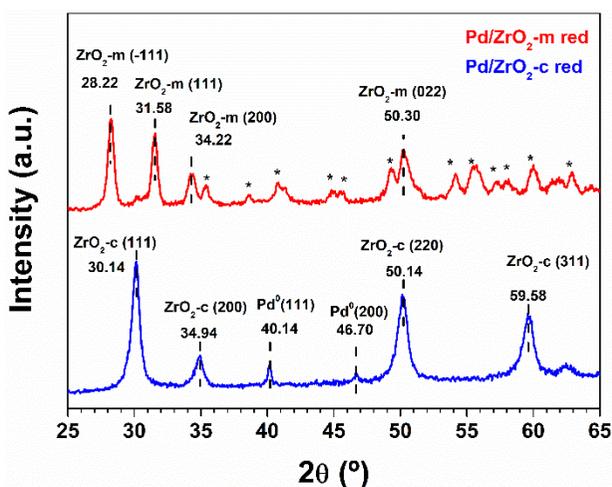
### 5.2. Consideraciones previas y objetivo del estudio

La síntesis de los catalizadores (apartado 3.2.1.2), la caracterización convencional de los mismos y el análisis de los productos de reacción fueron llevados a cabo por nuestros colaboradores. En este apartado se presentan las propiedades texturales y morfológicas más relevantes, así como la catálisis obtenida en condiciones de MSR [17].

#### 5.2.1. Propiedades de los catalizadores (caracterización convencional)

El difractograma de rayos X de los catalizadores monometálicos Pd/ $ZrO_2$ -m y Pd/ $ZrO_2$ -c tras reducción en  $H_2$  se muestran en la Figura 5.2. En este capítulo, más adelante, se muestran los difractogramas de los catalizadores bimetálicos (experimentos de reducción in situ, apartado 5.5.1). En el catalizador Pd/ $ZrO_2$ -c se han observado picos de difracción a  $30.14$ ,  $34.94$ ,  $50.14$  y  $59.58^\circ$ , asociados a los planos (1, 1, 1), (2, 0, 0), (2, 2, 0) y (3, 1, 1) de  $ZrO_2$  con fase cúbica (JPCDS card

no. 27-0997), respectivamente. También han sido observados dos picos adicionales a 40.14 y 46.70°, asociados a planos (1, 1, 1) y (2, 0, 0) de la estructura cúbica de Pd metálico (JCPDS card no. 05-0681). En el difractograma del catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-m se han observado 4 picos principales a 28.22, 31.58, 34.22 y 50.30°, asociados a los planos (-1, 1, 1), (1, 1, 1), (2, 0, 0) y (0, 2, 2) de ZrO<sub>2</sub> con estructura monoclinica (JCPDS card no.37-1484). Los picos representados con el símbolo \* están asociados a picos de menor intensidad asociados a ZrO<sub>2</sub>-m. En este catalizador no fueron observados picos referidos a Pd.



**Figura 5.2.** Difractograma de rayos X de los catalizadores reducidos Pd/ZrO<sub>2</sub>-m (rojo) y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c (azul).

Las propiedades físico-químicas más relevantes de los catalizadores y del soporte se detallan en la Tabla 5.1. Como se puede apreciar el soporte cúbico presenta una mayor área superficial que el monoclinico. Conforme se incorporan el Pd y el Cu el valor de área superficial disminuye debido a la interacción del soporte con las partículas metálicas. El catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m presenta un tamaño de cristal de cobre de 19 nm, mientras que el catalizador -c presenta un tamaño de 51 nm. Como consecuencia la dispersión de cobre es 4 veces superior en la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m.

**Tabla 5.1.** Propiedades físico-químicas de los soportes, catalizadores monometálicos y bimetalicos [17].

Muestra	Tamaño cristal Cu (nm) <sup>a</sup>	Tamaño cristal Pd (nm) <sup>b</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Área superficial de Cu (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
ZrO <sub>2</sub> -m	-	-	23	
ZrO <sub>2</sub> -c	-	-	53	
Pd/ZrO <sub>2</sub> -m	-	-	24	-
Pd/ZrO <sub>2</sub> -c	-	14.8	46	-
PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m	19	-	15	61.3
PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c	51	-	28	15.4

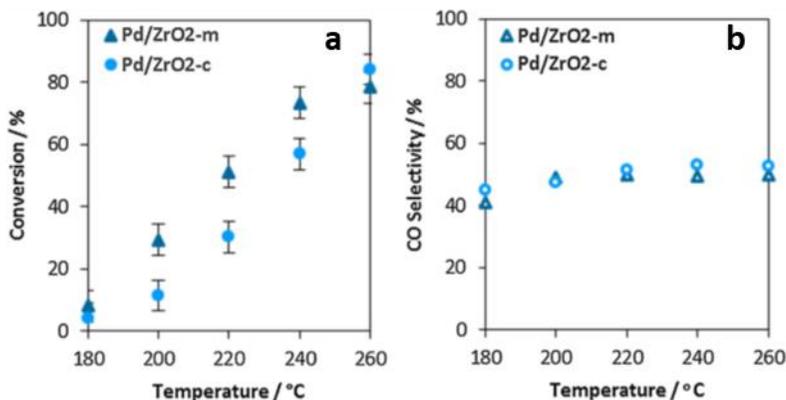
<sup>a</sup> Calculado a partir del pico principal de Cu<sup>0</sup> del difractograma de rayos X y utilizando la ecuación de Scherrer; <sup>b</sup> Calculado a partir de los picos principales de Pd<sup>0</sup> del difractograma de rayos X y utilizando la ecuación de Scherrer y <sup>c</sup> Determinada por quimisorción de N<sub>2</sub>O.

Nuestros colaboradores también llevaron a cabo el análisis de los catalizadores mediante la microscopia electrónica de barrido (SEM) [17]. Del análisis se dedujo que en el catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-c las partículas de Pd tienden a segregarse formando clústeres de Pd aislados sobre la superficie del soporte; mientras que la superficie del catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-m consta de Pd y Zr más homogéneamente distribuidos, aunque también se encontraron algunos clústeres de Pd aislados. El catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c presenta una superficie heterogénea, donde existen regiones ricas en Cu con regiones ricas en Zr y regiones en donde co-existen Cu y Pd. De manera contraria, el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m consiste en Cu, Zr y Pd homogéneamente distribuido, sugiriendo la existencia de partículas de Cu y Pd altamente dispersadas.

### 5.2.2. Catálisis

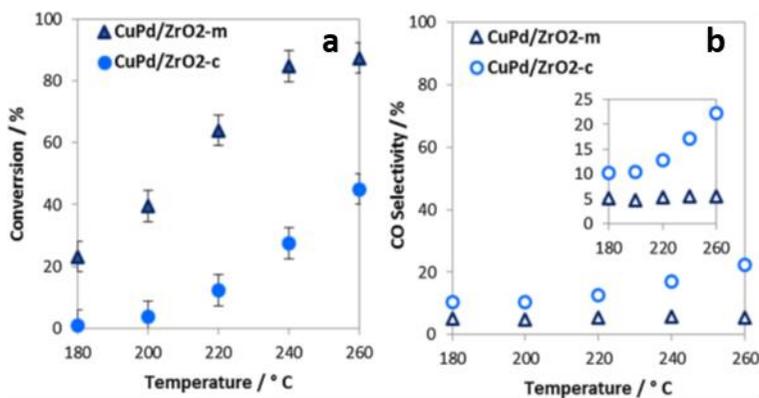
La reacción de MSR (180 °C, a presión atmosférica y con una relación MeOH:H<sub>2</sub>O de 1:1.5) fue llevada a cabo por nuestros colaboradores en diferentes condiciones sobre los catalizadores Pd/ZrO<sub>2</sub>-m, Pd/ZrO<sub>2</sub>-c, PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (más información acerca del protocolo experimental en el apartado 3.2.4.1.2). En la Figura 5.3 se ha representado la conversión de MeOH (a) en función de la temperatura y la selectividad hacia CO (b).

## 5. Influencia de la fase cristalina del $ZrO_2$ en catalizadores de Cu y Pd en MSR



**Figura 5.3.** (a) Conversión de MeOH (%) y (b) selectividad hacia CO en función de la temperatura para los catalizadores Pd/ZrO<sub>2</sub>-m (azul oscuro, triángulo) y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c (azul claro, círculo) [17].

El catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-m presenta una mayor conversión de MeOH, sobre todo entre 200-240 °C. Cabe destacar que la conversión hacia CO es alta y similar en ambos catalizadores. Como ya se mencionó en la introducción de la tesis, los catalizadores basados en Pd utilizados en MSR favorecen la formación de CO, aunque en menor proporción que otros metales.



**Figura 5.4.** (a) Conversión de MeOH (%) y (b) selectividad hacia CO en función de la temperatura para los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (azul oscuro, triángulo) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (azul claro, círculo) [17].

El catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m presenta (Figura 5.4), de manera notoria, una mayor conversión de MeOH en todo el rango de temperaturas (180-260 °C). Por otro lado, el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c presenta una mayor selectividad a CO, más

del doble para la reacción MSR a 180 °C y más de 4 veces mayor en MSR a 260 °C [17].

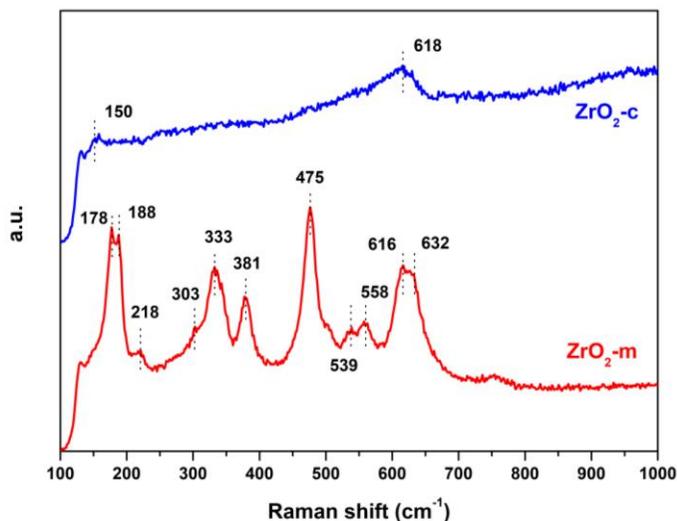
Aunque nuestros colaboradores caracterizaron de manera previa las propiedades de los catalizadores mediante las técnicas anteriormente explicadas, no han llegado a profundizar en la naturaleza de los centros activos del catalizador. Es por ello, que en este capítulo de la tesis se trata de elucidar la naturaleza de estos centros. Además, hay que indicar que estudios de literatura han mostrado un alto dinamismo de los catalizadores en condiciones de reacción, especialmente en el caso de catalizadores bimetálicos, lo que conlleva la necesidad de emplear técnicas de caracterización *in situ*, como APXPS. Los resultados obtenidos en este capítulo de la tesis han sido publicados en la revista *Catalysts* [18], por lo que algunas de las figuras y tablas que se muestran en este capítulo son las originales o adaptaciones de las que aparecen en dicha publicación.

### 5.3. Caracterización de los soportes

Como bien se ha detallado a lo largo de la tesis, la elección de un buen soporte y sus propiedades juegan un papel fundamental en la catálisis del catalizador, es por ello por lo que se han analizado los soportes de ZrO<sub>2</sub> con fase cúbica y monoclinica mediante espectroscopía Raman e IR-CO con el fin de esclarecer alguna de sus propiedades.

#### 5.3.1. Raman

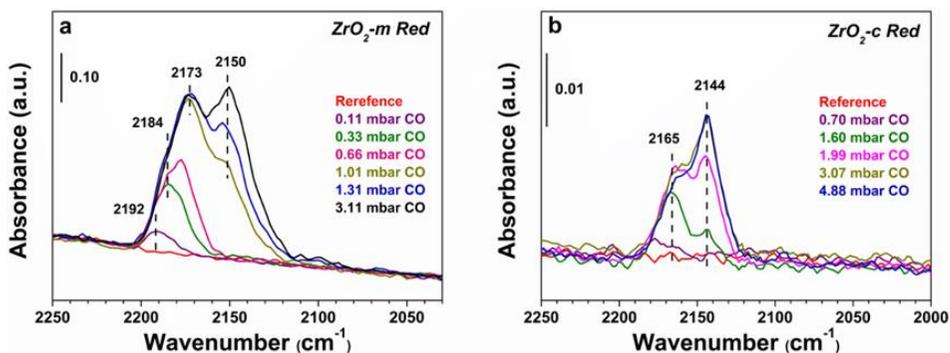
Los espectros Raman de los soportes calcinados se muestran en la Figura 5.5. Como se puede apreciar, ambos espectros son muy diferentes. En el soporte ZrO<sub>2</sub>-m se observan bandas Raman a 178, 188, 218, 303, 333, 381, 475, 539, 558, 616 y 632 cm<sup>-1</sup>, coincidiendo con las bandas observadas en literatura para el óxido de circonio monoclinico [16,19]. Mientras que sólo dos bandas son observadas para el soporte ZrO<sub>2</sub>-c a 150 y 618 cm<sup>-1</sup>, correspondiendo con bandas observadas en literatura referidas a el óxido de circonio cuando presenta una estructura cúbica.



**Figura 5.5.** Espectros Raman de los soportes calcinados:  $ZrO_2$  cúbica (azul) y  $ZrO_2$  monoclinica (rojo).

### 5.3.2. IR-CO

Los soportes reducidos fueron estudiados utilizando CO como molécula sonda para determinar la acidez Lewis de los mismos [20–22]. El protocolo experimental está descrito en el apartado 3.2.2.3.2. En la Figura 5.6 se muestran los espectros de IR de titración de CO sobre los diferentes soportes a diferentes presiones de dosificación de CO.



**Figura 5.6.** Espectros IR de adsorción de CO a  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre los soportes reducidos (a)  $ZrO_2$ -m y (b)  $ZrO_2$ -c [18].

Mediante la introducción en la celda IR de 0.11 mbar de CO sobre el soporte  $ZrO_2$ -m es posible apreciar la aparición de una banda a  $2192\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.6a). Al incrementar la cantidad de CO, la intensidad de la banda a  $2192\text{ cm}^{-1}$  crece y sufre un desplazamiento hacia menores longitudes de onda ( $2184\text{ cm}^{-1}$ ). Bajo presión de equilibrio de CO a 3.11 mbar de CO la banda a  $2150\text{ cm}^{-1}$  llega a su valor máximo y la banda que inicialmente fue detectada a  $2192\text{ cm}^{-1}$ , se desplaza hasta  $2173\text{ cm}^{-1}$ . Hadjiivanov y col. [23] observaron para el soporte monoclinico que los sitios con mayor acidez están caracterizados por una frecuencia de carbonilo  $2193\text{-}2190\text{ cm}^{-1}$  y que sufre un desplazamiento hacia menores frecuencias ( $2187\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ ) con el incremento de la presión de CO como consecuencia de efectos dipolo-dipolo entre moléculas de CO, lo que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos. Estos autores también observaron para el soporte monoclinico dos picos débiles a menor frecuencia de vibración,  $2161\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$  descritos como CO adsorbido en iones  $Zr^{4+}$  con muy baja electrofilicidad. En general los centros más fuertes están caracterizados por bandas de vibración  $\nu(C\equiv O)$  a mayor frecuencia de vibración.

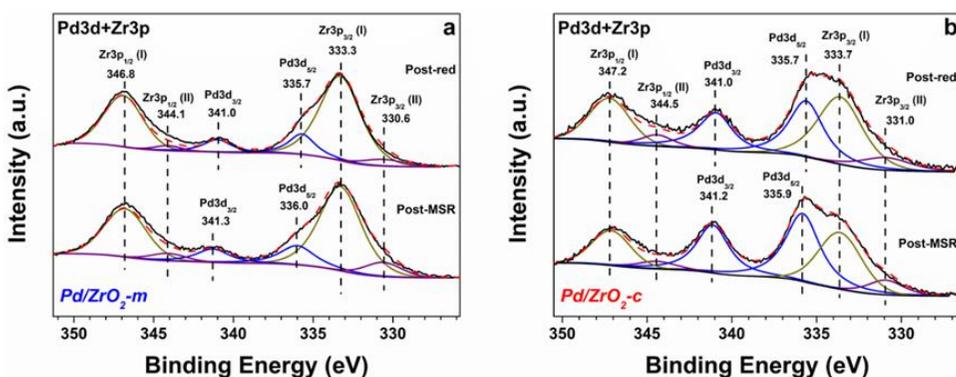
En el soporte  $ZrO_2$ -c (Figura 5.6b) se observan solamente dos bandas a  $2165$  y  $2144\text{ cm}^{-1}$  apareciendo cuando se introdujeron en celda 1.60 mbar de CO. Estas bandas están asociadas a CO adsorbido sobre iones  $Zr^{4+}$  con baja electrofilicidad [23]. Comparando ambos soportes reducidos y basándose en la intensidad y frecuencia a la que aparecen las bandas IR, se puede decir que el soporte monoclinico presenta una mayor cantidad de centros ácidos de Lewis y mayor acidez de estos, en comparación con el soporte cúbico. Esta diferencia en la naturaleza de los centros ácidos superficiales influirá sobre la dispersión metálica de los metales soportados, tal y como se verá a continuación.

## 5.4. Caracterización de los catalizadores monometálicos

### 5.4.1. Experimentos XPS a escala de laboratorio

Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor de alta presión (HPCR) acoplado al sistema de XPS mediante ultra alto vacío (UHV). Dentro del reactor se llevaron cabo experimentos de reducción y MSR. Tras cada etapa, las muestras eran trasladadas en UHV a la cámara de análisis (más información sobre el protocolo experimental en el apartado 3.2.2.4.2).

Los espectros XPS de los niveles internos Pd3d y Zr3p se han representado en la Figura 5.7 y los valores de energía de ligadura, BE (eV), de los niveles internos Pd3d<sub>5/2</sub> y Zr3p<sub>3/2</sub> y la relación atómica Pd/Zr se detallan en la Tabla 5.1.



**Figura 5.7.** Espectros XPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p de los catalizadores monometálicos (a) Pd/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) Pd/ZrO<sub>2</sub>-c analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV tras reducción (Post-red) y tras MSR (Post-MSR) [18].

En cuanto al nivel interno Pd3d<sub>5/2</sub>, la energía de ligadura (BE) obtenida para la muestra Pd/ZrO<sub>2</sub>-m tras reducción y tras MSR es de 335.7 y 336.0 eV, respectivamente. La BE obtenida para el catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-c es de 335.7 y 335.9 eV tras reducción y MSR, respectivamente. Estos valores de BE están asociados a especies de Pd<sup>0</sup> [24,25].

El espectro del nivel interno Zr3p<sub>3/2</sub> presenta dos componentes con valores de BE de 333.3 y 330.6 eV tras reducción y tras MSR para el catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-

m. El catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-c presenta también dos componentes para este nivel con valores de BE de 333.7 y 331.0 eV tanto tras reducción como tras MSR. La primera componente está asociada a especies de Zr<sup>4+</sup> o ZrO<sub>2</sub> [26], mientras que la segunda componente está asociada o bien a diferentes estados de oxidación de Zr [27] o pueden ser debidos a carga diferencial en el soporte. No han sido observados cambios significativos en las especies de Pd y Zr entre el proceso de reducción y MSR, a excepción de un enriquecimiento superficial de las especies de Pd en MSR en la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c.

**Tabla 5.2.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Pd3d<sub>5/2</sub> y Zr3p<sub>3/2</sub> y relación atómica Pd/Zr obtenidos de los espectros XPS analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV para los catalizadores monometálicos Pd/ZrO<sub>2</sub>-m y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c tras reducción y MSR [18].

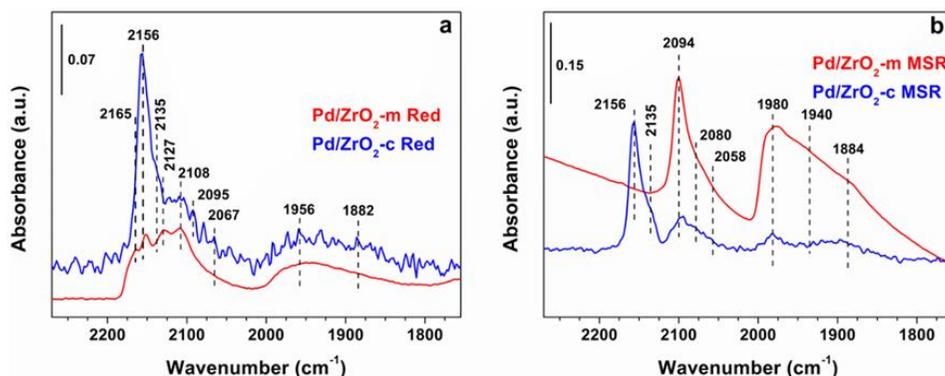
Catalizador	Proceso	Pd3d <sub>5/2</sub> (Pd <sup>0</sup> )	Zr3p <sub>3/2</sub> (I)	Zr3p <sub>3/2</sub> (II)	Pd/Zr
Pd/ZrO <sub>2</sub> -m	H <sub>2</sub>	335.7	333.3	330.6	0.09
	MSR	336.0	333.3	330.6	0.11
Pd/ZrO <sub>2</sub> -c	H <sub>2</sub>	335.7	333.7	331.0	0.34
	MSR	335.9	333.7	331.0	0.53

### 5.4.2. IR-CO

En la Figura 5.8 se han representado los espectros IR de adsorción de CO para los catalizadores monometálicos Pd/ZrO<sub>2</sub>-m y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c tras reducción (a) y tras MSR (b). Como se puede apreciar, las bandas observadas en el apartado 5.3.3, correspondientes al soporte (2192, 2172, 2165 y 2153 cm<sup>-1</sup>), se atenúan, indicando el rol tan importante que juega el soporte en la nucleación de centros para la interacción con las especies metálicas. En cuanto a la naturaleza de las especies de Pd, en ambos catalizadores tras la reducción se observan especies de Pd<sup>+</sup> (2135-2127 cm<sup>-1</sup>) [20]. Estas especies de Pd<sup>+</sup> no han sido observadas mediante XPS, debido a la baja cantidad existente de estas especies. También han sido observadas bandas IR a 2107-2089, 2065-2050, a 1982-1950 y a 1877 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a CO linealmente enlazado a esquinas Pd (111), a CO linealmente enlazado a sitios

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

de borde en (111) y (100), a enlace de CO puente sobre planos (111) y (100) [28–30] y a CO en configuración triple, respectivamente [31,32].



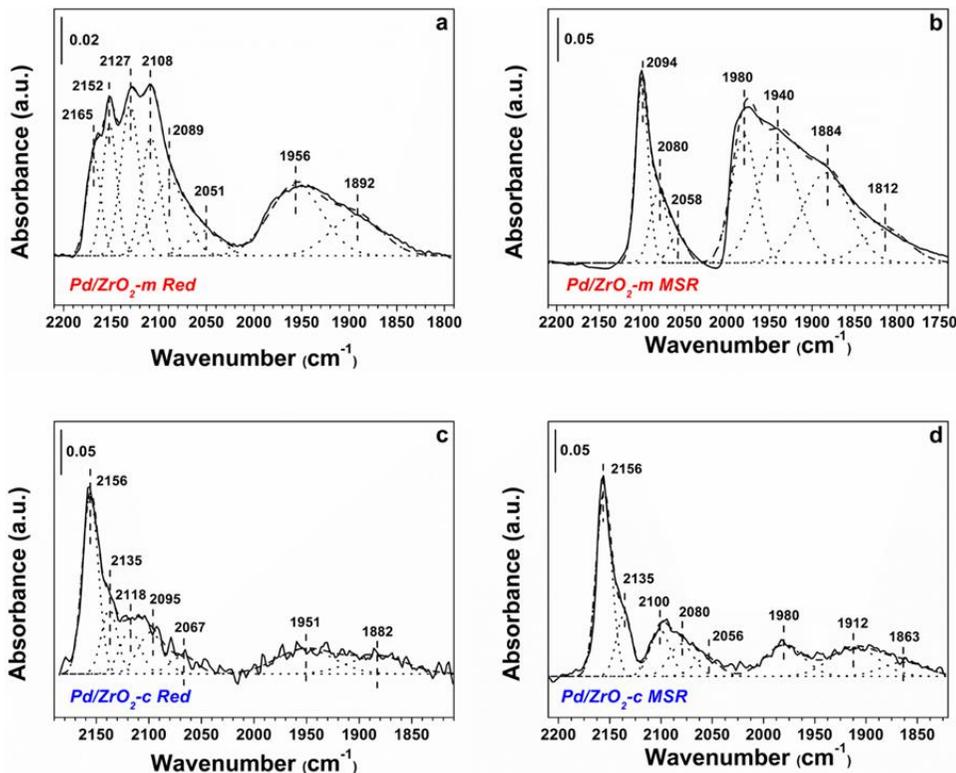
**Figura 5.8.** Espectros de adsorción de CO a  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre los catalizadores Pd/ZrO<sub>2</sub>-m y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c (a) tras reducción y (b) tras MSR [18].

En la Tabla 5.3 se detallan los valores de número de onda obtenidos de la deconvolución de los espectros (Figura 5.9) y su correspondiente asignación. Siendo la frecuencia de las bandas de CO dependientes de las propiedades electrónicas de los centros superficiales y basándonos en la deconvolución, los catalizadores reducidos presentan diferentes sitios de adsorción imponiendo diferentes propiedades electrónicas en la superficie de los átomos.

**Tabla 5.3.** Posición de las bandas de IR-CO obtenidas de la deconvolución de los espectros de los catalizadores Pd/ZrO<sub>2</sub>-m y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c tras reducción y MSR [18].

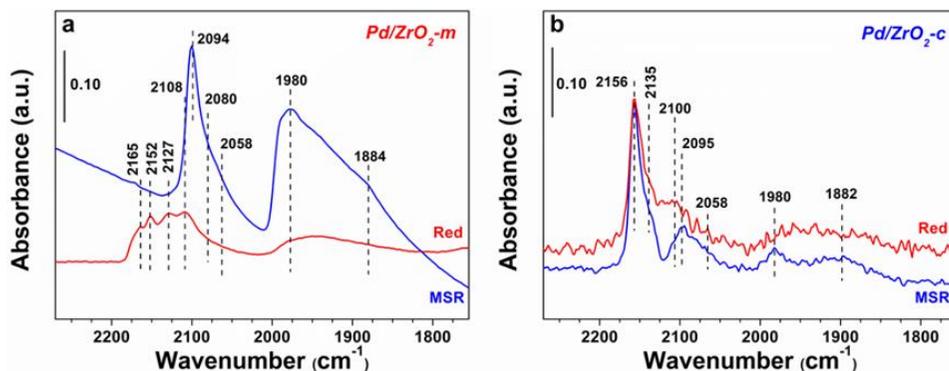
Asignación	Pd/ZrO <sub>2</sub> -m (red)	Pd/ZrO <sub>2</sub> -c (red)	Pd/ZrO <sub>2</sub> -m (MSR)	Pd/ZrO <sub>2</sub> -c (MSR)
CO enlazado al soporte (Zr <sup>4+</sup> -CO)	2165	-	-	-
	2152	2156	-	2156
Pd <sup>+</sup> -CO	2127	2118	-	2135
		2135		
CO Lineal sobre esquinas Pd (111)	2108	2095	2094	2100
	2089	-	2080	2080
CO lineal en bordes de planos (111) y (100)	2051	2067	2058	2056
CO Puente sobre planos (111) y (100)	-	-	1980	1980
	1956	1951	1940	1912
CO en configuración triple	1892	1882	1884	1863
			1812	

## 5. Influencia de la fase cristalina del $ZrO_2$ en catalizadores de Cu y Pd en MSR



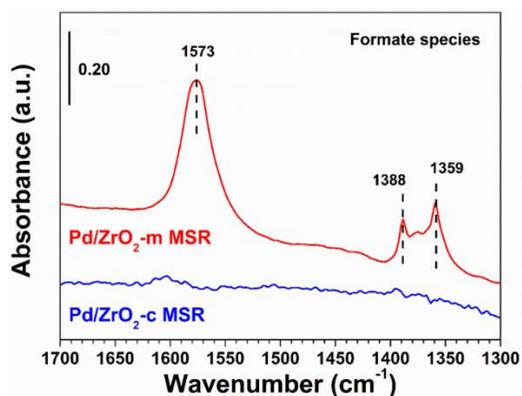
**Figura 5.9.** Deconvolución de los espectros IR-CO del catalizador (a) Pd/ZrO<sub>2</sub>-m reducido, (b) Pd/ZrO<sub>2</sub>-m tras MSR, (c) Pd/ZrO<sub>2</sub>-c reducido y (d) Pd/ZrO<sub>2</sub>-c tras MSR [18].

En el catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-m tras MSR (Figura 5.10a), se observó la reducción de las especies de Pd<sup>+</sup> observadas tras la reducción, ya que la banda a 2127 cm<sup>-1</sup>, asociada a estas especies, desaparece. También se observó reestructuración de las especies de Pd, ya que la banda a 2108 cm<sup>-1</sup> sufre un desplazamiento hacia 2094 cm<sup>-1</sup> (asociado a CO lineal sobre esquinas Pd (111)) y las bandas a 1980-1812 cm<sup>-1</sup> (asociadas a CO puente sobre plano (111) y (100) y a CO en configuración triple, respectivamente) aumentan en intensidad. Las bandas asociadas al soporte (2192, 2172, 2165 y 2153 cm<sup>-1</sup>), encontradas tras la reducción, no han sido observadas tras MSR, pudiendo quedar bloqueados estos centros del soporte por especies formiato a 1573, 1388 y 1359 cm<sup>-1</sup> [33] generadas en condiciones de reacción (observadas en la muestra Pd/ZrO<sub>2</sub>-m, Figura 5.11).



**Figura 5.10.** Comparación entre la reducción y MSR de los espectros IR-CO a  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los catalizadores (a)  $Pd/ZrO_2\text{-m}$  y (b)  $Pd/ZrO_2\text{-c}$  [18].

En el catalizador  $Pd/ZrO_2\text{-c}$  tras MSR, se ha observado un comportamiento similar a  $Pd/ZrO_2\text{-m}$  ya que se han observado los mismos tipos de bandas (ver Tabla 5.3) a  $2094$ ,  $2056$ ,  $1980$  y  $1863\text{ cm}^{-1}$ , asociados a CO lineal sobre esquinas Pd (111), CO lineal en bordes de planos (111) y (100), enlace CO puente sobre planos (111) y (100) y CO en configuración triple, respectivamente. No obstante, en el catalizador  $Pd/ZrO_2\text{-c}$  tras MSR, el Pd no se reduce del todo, ya que se observa presencia de especies  $Pd^+$  a  $2135\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.10b). No se observaron bandas asociadas a especies formiato (Figura 5.11), lo cual explicaría por qué aún se sigue apreciando en MSR la banda a  $2156\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.10b), asociada a CO enlazado al soporte.



**Figura 5.11.** Espectro de adsorción de CO a  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ) de los catalizadores  $Pd/ZrO_2\text{-m}$  (rojo) y  $Pd/ZrO_2\text{-c}$  (azul) tras MSR [18].

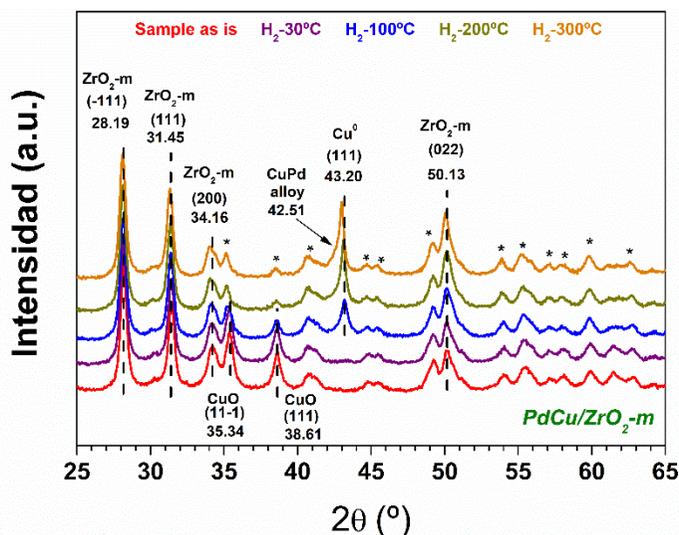
En definitiva, lo más relevante a destacar es que, aunque los catalizadores tras reducción presentaban una topología superficial diferente, tras MSR se han encontrado caras expuestas similares de Pd (bandas a 2100, 2080, 2056, 1980, 1940-1912 y 1884-1863 cm<sup>-1</sup>). Dado que la reactividad en MSR está fuertemente relacionada con las propiedades electrónicas de los centros metálicos, y esto está determinado por la topología, se hace evidente que ambas muestras se comportan de manera análoga en condiciones de reacción, mostrando una selectividad de CO similar (Figura 5.3b). No obstante, la actividad del catalizador Pd/ZrO<sub>2</sub>-c es menor que la de Pd/ZrO<sub>2</sub>-m (Figura 5.3a), debido a la presencia de especies de Pd<sup>+</sup> en superficie (observada únicamente en el catalizador cúbico). En este contexto, se demuestra mediante espectroscopía IR, utilizando CO como molécula sonda, cómo las especies metálicas se mueven y reorganizan en reacción, cambiando la morfología del cristal, es decir, las caras cristalinas expuestas.

### 5.5. Caracterización de los catalizadores bimetalicos

#### 5.5.1. Difracción de rayos X in situ

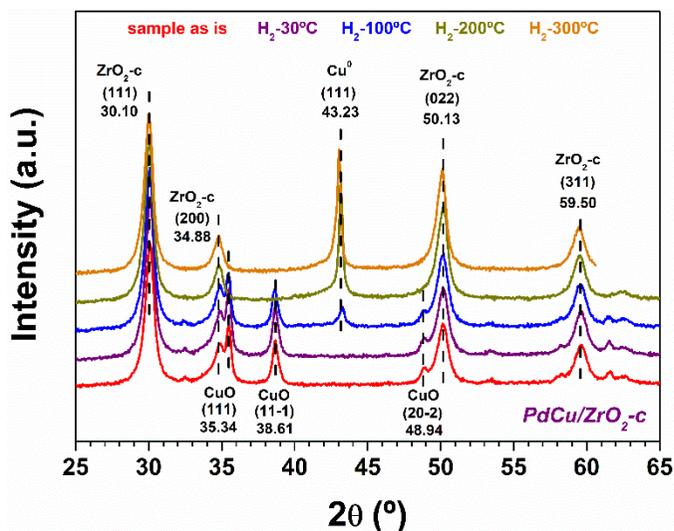
Los difractogramas obtenidos del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m durante la etapa de reducción in situ a diferentes temperaturas, desde 30 °C a 300 °C (protocolo experimental desarrollado en el apartado 3.2.2.1), se muestran en la Figura 5.12. Tras introducir el catalizador en la celda, se observan picos intensos de difracción a 28.19, 31.45, 34.16 y 50.13°, asociados a los planos (-1, 1, 1), (1, 1, 1), (2, 0, 0) y (0, 2, 2) de ZrO<sub>2</sub> con estructura monoclinica (JCPDS card no.37-1484). También se observan otros picos menos intensos, representados con el símbolo \*, asociados a ZrO<sub>2</sub>-m. Se han observado también otros dos picos a 35.34 y 38.61°, asociados a los planos (1, 1, -1) y (1, 1, 1) de CuO (JCPDS card no. 48-1548). A 100 °C en H<sub>2</sub> se observa una disminución de los picos asociados a CuO y la aparición de un pico de difracción a 43.20°, asociado al plano (1, 1, 1) de cobre metálico (JCPDS card no. 85-1326). A 300 °C en H<sub>2</sub>, los picos asociados a CuO desaparecen y el pico a 43.20° alcanza su intensidad máxima. Este pico ancho parece tener una componente a 42.5°, asociado a especies PdCu aleadas

(JCPDS card no. 48-1551), si bien su asignación e identificación es bastante ambigua.



**Figura 5.12.** Difractograma de rayos X del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m durante el proceso de reducción: (i) muestra introducida en celda (rojo), (ii) H<sub>2</sub> a 30 °C (morado), (iii) H<sub>2</sub> a 100 °C (azul), (iv) H<sub>2</sub> a 200 °C (caqui) y (v) H<sub>2</sub> a 300 °C (naranja).

En la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c se han observado 4 picos principales a 30.10, 34.88, 50.13 y 59.50° asociados a los planos (1, 1, 1), (2, 0, 0), (0, 2, 2) y (3, 1, 1) de ZrO<sub>2</sub> con estructura cúbica. También se han observado 3 picos a 35.34, 38.61 y 48.94° asociados a los planos (1, 1, 1), (1, 1, -1) y (2, 0, -2) de CuO. A 100 °C en H<sub>2</sub> empieza a aparecer un pico a 43.23° asociado al plano (111) de cobre metálico. A 200 °C en H<sub>2</sub> desaparecen los picos asociados a CuO y en H<sub>2</sub> a 300 °C el pico asociado a cobre metálico alcanza su máxima intensidad. Si se compara la anchura del pico de cobre metálico en ambos catalizadores, se observa como el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m presenta una mayor anchura, asociado a partículas de menor tamaño (19 nm vs 51 nm, ver Tabla 5.1) y en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c no se observan especies de CuPd. No se observaron picos asociados a especies Pd<sup>0</sup> en ninguno de los catalizadores bimetálicos, indicando su dispersión y su baja concentración metálica (~4 %).



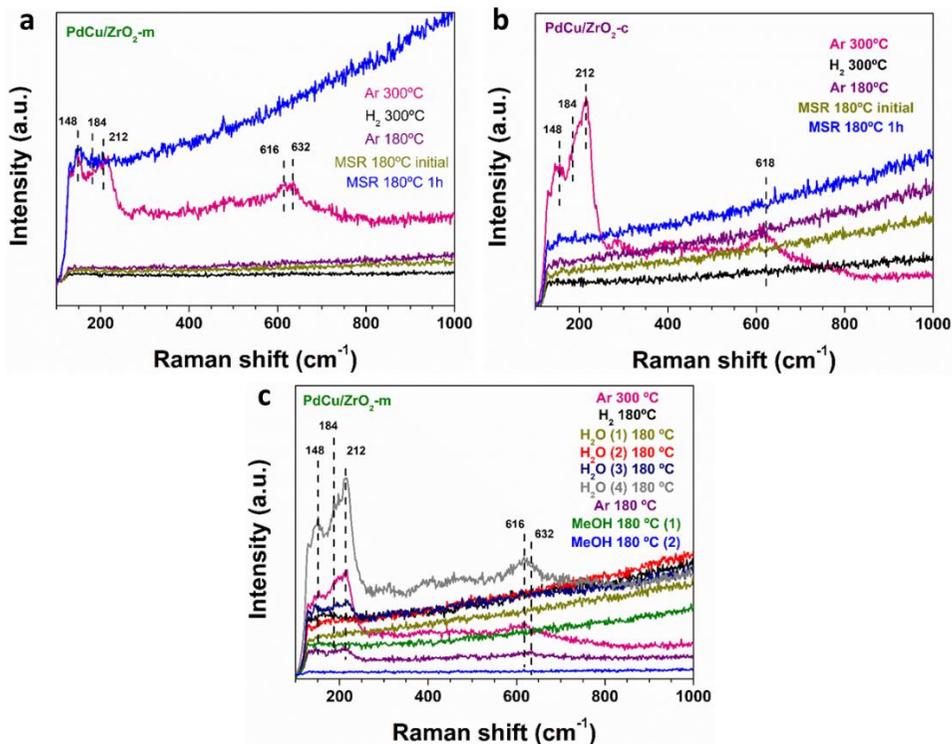
**Figura 5.13.** Difractograma de rayos X del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c durante el proceso de reducción: (i) muestra introducida en celda (rojo), (ii) H<sub>2</sub> a 30 °C (morado), (iii) H<sub>2</sub> a 100 °C (azul), (iv) H<sub>2</sub> a 200 °C (caqui) y (v) H<sub>2</sub> a 300 °C (naranja).

### 5.5.2. Raman

Los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c fueron reducidos y sometidos a condiciones de MSR in situ en una celda Raman siguiendo el protocolo experimental explicado en el apartado 3.2.2.2.2. En la Figura 5.14a se han representado los espectros Raman del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m en las diferentes etapas del experimento. El catalizador en flujo de Ar a 300 °C (rosa) presenta tres bandas principales a 148, 184 y 212 cm<sup>-1</sup> y dos bandas menos intensas a 616 y 632 cm<sup>-1</sup>. Las bandas más intensas están descritas en literatura como grupos OH [34] y las menos intensas son debidas al ZrO<sub>2</sub> monoclinico (ver Figura 5.5). Estas bandas desaparecen en el proceso de reducción a 300 °C (curva negra). Tras 1 hora en condiciones de MSR, estas bandas aparecen de nuevo. Estas bandas aparecen al comienzo del experimento (en flujo de Ar a 300 °C) debido al previo contacto de la muestra con el aire (condiciones ambientales del laboratorio). Durante la reducción, el hidrógeno elimina los grupos OH generando agua y en condiciones de MSR, los centros activos promueven la activación del agua.

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

El catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (Figura 5.14b) presenta 3 bandas Raman principales a 148, 184 y 212 cm<sup>-1</sup>, asociadas a grupos OH, tras ser sometido a un flujo de Ar a 300 °C (rosa). Estas bandas desaparecen durante la reducción del catalizador (negro). Durante las condiciones de MSR no se observa la aparición de estas bandas, mientras que en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m sí que se apreciaron, sugiriendo una mayor interacción de los grupos OH en el catalizador monoclinico.



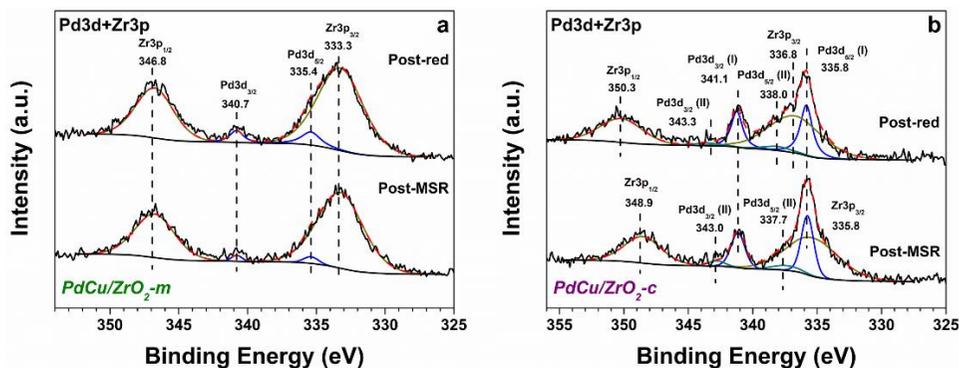
**Figura 5.14.** Espectros Raman del catalizador (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c en: (i) Ar 300 °C (rosa), (ii) H<sub>2</sub> 300°C (negro), (iii) Ar 180 °C (morado), (iv) MSR 180°C inicial (caqui) y (v) MSR 180°C 1 h (azul). (c) Espectros Raman del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (i) Ar 300 °C (rosa), (ii) H<sub>2</sub> 300 °C (negro), (iii) H<sub>2</sub>O (1) a 180 °C 30 min (caqui), (iv) H<sub>2</sub>O (2) a 180 °C 1 h (rojo), (v) H<sub>2</sub>O (3) a 180 °C 1h 25 min (azul oscuro), (vi) H<sub>2</sub>O (4) a 180 °C 2 h (gris), (vii) Ar 180 °C (morado), (viii) MeOH 180°C inicial (verde) y (ix) MeOH 180 °C 1 h (azul claro).

Otro tipo de experimento (ciclo de agua y MeOH) fue llevado a cabo con la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (procedimiento descrito en el apartado 3.2.2.2.2). Esta muestra presenta 3 bandas (Figura 5.14c) a 148, 184 y 212 cm<sup>-1</sup> en flujo de Ar a

300 °C (rosa). Estas bandas desaparecen bajo condiciones de reducción. Al introducir H<sub>2</sub>O a 180 °C en la celda, ninguna banda fue observada en los primeros espectros (caqui y rojo). Estas bandas aparecieron tras 1h 25 minutos en flujo de H<sub>2</sub>O (azul oscuro y gris). Después de la dosificación de agua, se llevó a cabo una limpieza de las conducciones y del reactor utilizando Ar, disminuyendo la intensidad de estas bandas (morado). Cuando el MeOH fue introducido en la celda de reacción estas bandas desaparecieron inmediatamente (verde y azul claro), indicando el gran poder reductor del MeOH.

### 5.5.3. Experimentos XPS a escala de laboratorio

Los espectros XPS de los niveles internos Pd3d y Zr3p, cogidos tras la reducción y tras la reacción MSR, se han representado en la Figura 5.15. Los valores de BE de los niveles Pd3d<sub>5/2</sub> y Zr3p<sub>3/2</sub> y la composición química superficial relativa (relación atómica) se muestran en la Tabla 5.4.



**Figura 5.15.** Espectros XPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV tras reducción (post-red) y tras MSR (post-MSR) de los catalizadores (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c [18].

En ambas muestras se han detectado especies de Pd metálico [24,25] tras reducción y MSR, aunque cabe destacar un pequeño desplazamiento entre muestras, siendo el valor obtenido para el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m 335.4 eV y para PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c 335.8 eV. En la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c también se detectó otra

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

componente de Pd tanto en reducción como en MSR, a 338.0 y 337.7 eV, respectivamente. Estas especies están asociadas a especies de Pd oxidado [25].

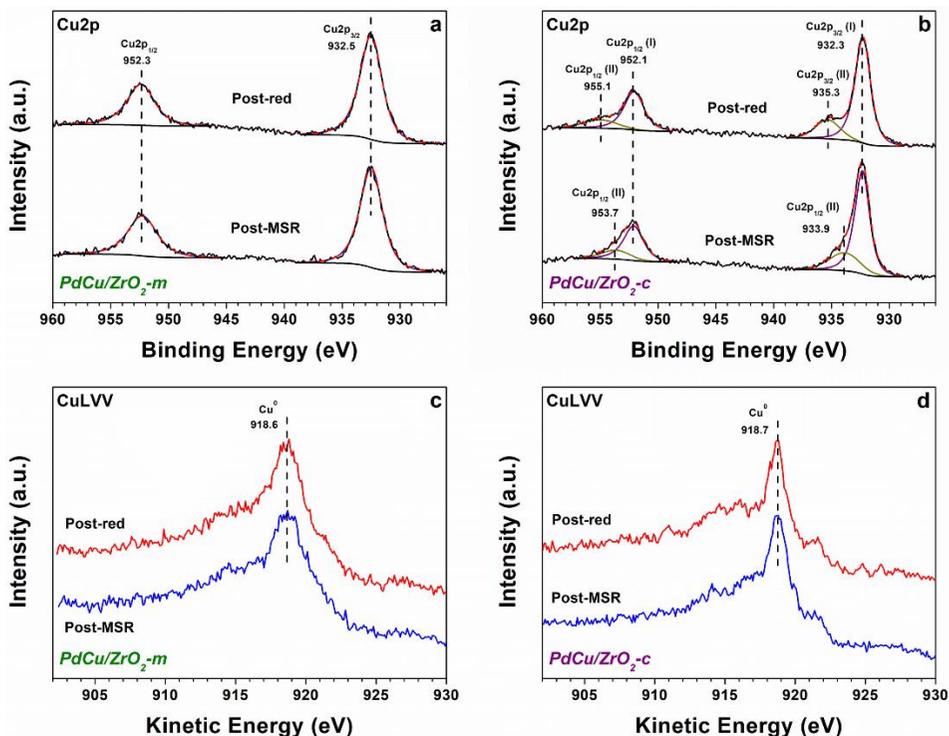
**Tabla 5.4.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Pd3d<sub>5/2</sub> y Zr3p<sub>3/2</sub> y relación atómica Pd/Zr obtenidos de los espectros XPS analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV para los catalizadores bimetalicos tras reducción y MSR [18].

Muestra	Proceso	Pd3d <sub>5/2</sub> (Pd <sup>0</sup> )	Pd3d <sub>5/2</sub> (Pd <sup>n+</sup> )	Pd <sup>n+</sup> / Pd <sup>0</sup>	Zr3p <sub>3/2</sub>	Pd/Zr
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -m)	H <sub>2</sub>	335.4	--	--	333.3	0.04
	MSR	335.4	--	--	333.3	0.02
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -c)	H <sub>2</sub>	335.8	338.0	0.18	336.8	0.23
	MSR	335.8	337.7	0.18	335.8	0.24

La BE del nivel interno Zr3p en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m aparece a 333.3 eV, no cambiando en MSR, mientras que en la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c, la BE aparece a 336.8 y 335.8 eV, tras reducción y MSR, respectivamente. Esta diferencia de BE entre reducción y MSR podría deberse a que el soporte se carga en la muestra cúbica debido a su composición no homogénea. Efectos de carga no han sido observados en las componentes asociadas a especies metálicas ya que, tras la calibración de energía, los valores son consistentes con los valores esperados de BE.

Los espectros XPS del nivel interno Cu2p y de los electrones auger CuLVV se han representado en la Figura 5.16 y los valores de BE del nivel Cu2p<sub>3/2</sub> y de la cuantificación relativa Pd, Zr y Cu, se detallan en la Tabla 5.5. Los valores observados de BE para el nivel Cu2p son de 932.5 eV y de 932.3 eV para el catalizador PdCu/Pd/ZrO<sub>2</sub>-m y -c, respectivamente. Debido al valor de BE y al valor de energía cinética de los electrones auger CuLVV (918.6 eV para PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y 918.7 eV para PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c, Figura 5.16c y d) se confirma la presencia de especies de Cu<sup>0</sup> tanto en reacción como en reducción [35]. Cabe destacar que en la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c en reducción se observa una componente adicional a 935.3 y en MSR a 933.9 eV confirmando la presencia de especies de cobre oxidado [36,37].

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR



**Figura 5.16.** Espectros XPS del nivel interno Cu2p (a, b) y de los electrones auger CuLVV (c, d) analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV tras reducción (post-red) y tras MSR (post-MSR) de los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (a, c) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (b, d) [18].

**Tabla 5.5.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p<sub>3/2</sub> y relación atómica Cu/Zr y Pd/Cu obtenidos de los espectros XPS analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV para los catalizadores bimetalicos tras reducción y MSR [18].

Muestra	Proceso	Cu2p <sub>3/2</sub> Cu (I)	Cu2p <sub>3/2</sub> Cu (II)	Cu/Zr	Pd/Cu
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -m)	H <sub>2</sub>	932.5	-	0.54	0.03
	MSR	932.5	-	0.56	0.08
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -c)	H <sub>2</sub>	932.3	935.3	1.13	0.20
	MSR	932.3	933.9	1.07	0.22

En cuanto a la relación atómica entre los diferentes elementos (Pd, Zr y Cu) se ha observado que la relación Pd/Zr (Tabla 5.4) y Cu/Zr (Tabla 5.5) presenta valores más altos en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c que en el -m, de igual manera que se observó para los catalizadores monometálicos (Pd/Zr, Tabla 5.2), indicando

segregación del metal en superficie en el catalizador cúbico. Como se observó en el apartado de XRD, el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c presenta un tamaño de cristal más elevado, favoreciendo una baja dispersión.

Como resumen de este apartado se puede decir que no se han observado cambios significativos entre el análisis llevado a cabo tras la reducción y tras MSR. Es por ello por lo que se realizó un estudio más riguroso e in situ mediante la técnica APXPS pudiendo identificar las especies activas.

### 5.5.4. Estudios APXPS

Los experimentos a nivel de sincrotrón fueron llevados a cabo utilizando una energía de fotón incidente de 500 eV para los niveles internos Pd3d+Zr3p y de 1150 eV para el nivel interno Cu2p y para los electrones auger CuLVV, que se corresponde a una energía cinética de los electrones entre 165-218 eV, lo que se traduce en una profundidad de análisis de ~1.5 nm (Tabla 3.12). Los espectros fueron adquiridos bajo condiciones de reducción de los catalizadores (1 mbar  $H_2$  a 300 °C durante 2 h) y bajo condiciones de MSR (2.5 mbar, ratio MeOH:H<sub>2</sub>O de 1:1.5, 180 °C, 2 h). El protocolo experimental se encuentra detallado en el apartado 3.2.3.1.2.

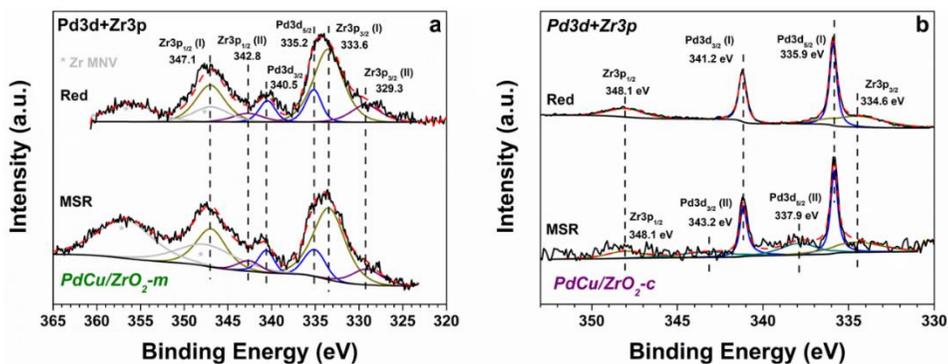
#### 5.5.4.1. Espectros de los niveles internos Pd3d+Zr3p

Los espectros APXPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV se muestran en la Figura 5.17 y los valores de BE de los niveles Pd3d<sub>5/2</sub> y Zr3p<sub>3/2</sub> se encuentran detallados en la Tabla 5.6.

Durante la etapa de reducción, el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c (Figura 5.17b) presenta una componente de Pd3d<sub>5/2</sub> a 335.9 eV, asociada a especies de Pd<sup>0</sup> [24,25]. La señal de la componente del nivel interno Zr3p<sub>3/2</sub> es muy débil y aparece a una BE de 334.6 eV, alrededor de 1 eV más alto del valor reportado en literatura para especies Zr<sup>4+</sup> [26,27]. En condiciones de MSR, el Pd se oxida parcialmente, ya que

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

aparece una nueva componente a 337.9 eV, asociado a especies Pd<sup>2+</sup> [25]. La BE del nivel Zr3p<sub>3/2</sub> no sufre cambios en condiciones de MSR.



**Figura 5.17.** Espectros APXPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV de los catalizadores (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c en condiciones in situ de reducción (arriba) y de reacción MSR (abajo) [18].

**Tabla 5.6.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Pd3d<sub>5/2</sub> y Zr3p<sub>3/2</sub> obtenidos de los espectros APXPS analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV para los catalizadores bimetalicos en condiciones in situ de reducción y MSR [18].

Muestra	Proceso	Pd3d <sub>5/2</sub> (I) (Pd <sup>0</sup> )	Pd3d <sub>5/2</sub> (II) (Pd <sup>n+</sup> )	Pd <sup>n+</sup> /Pd <sup>0</sup>	Zr3p <sub>3/2</sub> (I)	Zr3p <sub>3/2</sub> (II)
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -m)	H <sub>2</sub>	335.2	--	--	333.6	329.3
	MSR	335.2	--	--	333.6	329.3
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -c)	H <sub>2</sub>	335.9	--	--	334.6	--
	MSR	335.9	337.9	0.58	334.6	--

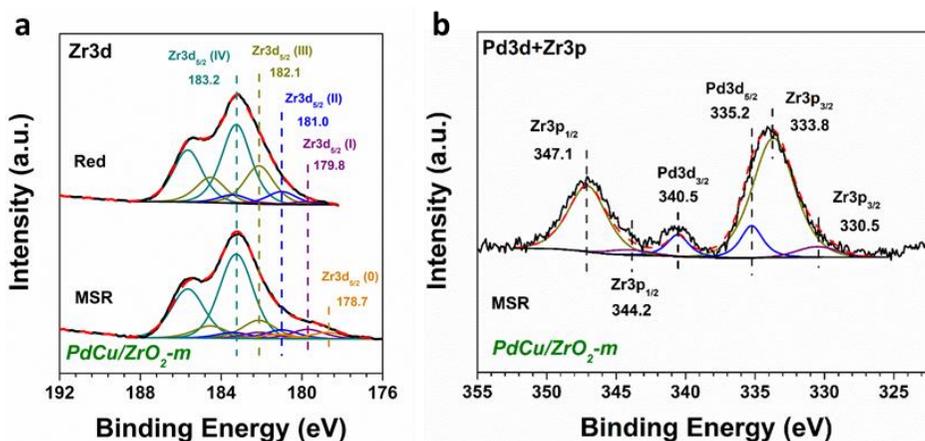
El catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (Figura 5.17a) en condiciones de reducción presenta una componente del nivel interno Pd3d<sub>5/2</sub> a 335.2 eV. Este valor de BE ha sido previamente identificado como aleación de PdCu con estructura FCC en nanopartículas de PdCu [36]. Parece coincidir con lo reportado en el apartado de XRD in situ en el que se observó un pico ancho a 42.5° que se asoció a especies PdCu aleadas, no observándose para el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c.

Si se comparan los valores obtenidos en XPS a escala de laboratorio y en los estudios in situ APXPS para el nivel Pd3d<sub>5/2</sub> (335.4 vs 335.2 eV para el

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m, respectivamente y 335.8 vs 335.9 eV para PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m, respectivamente), hay una pequeña diferencia entre los valores (~0.1-0.2 eV), pero en los dos casos, el catalizador cúbico presenta un valor de BE mucho mayor que en el monoclinico, confirmando la asignación de especies PdCu aleadas en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y de Pd<sup>0</sup> en el PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c.

Al contrario que en el catalizador cúbico, el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m presenta dos especies de Zr3p<sub>3/2</sub>, a 333.6 y a 329.3 eV, la primera asociada a especies de Zr<sup>4+</sup> [26,27] y la última podría deberse a estados diferentes de Zr o bien a carga diferencial del soporte. Para esclarecer si esta última componente se debe a distintos estados de Zr, se adquirió el espectro del nivel interno Zr3d, el más estudiado en literatura para el Zr, a una energía de fotón incidente de 500 eV para el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m en condiciones in situ de reducción y reacción MSR (Figura 5.18a).



**Figura 5.18.** Espectros APXPS del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (a) del nivel interno Zr3d analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV en condiciones de in situ de reducción y de reacción MSR y (b) de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 773$  eV en condiciones in situ de reacción MSR [18].

En condiciones de reducción se observaron picos APXPS de las componentes Zr3d<sub>5/2</sub> a 183.2, 182.1, 181.0 y 179.8 eV, asignados a especies de Zr<sup>4+</sup>, Zr<sup>3+</sup>, Zr<sup>2+</sup> y Zr<sup>+</sup>, respectivamente [38,39]. En MSR, se observaron las mismas

componentes y la aparición de una nueva a 178.7 eV, asociada a Zr<sup>0</sup> [38,39]. Los diferentes estados de oxidación detectados para el Zr se corresponden con defectos superficiales.

Como se puede apreciar en la Figura 5.17a en los espectros de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a  $h\nu = 500$  eV para el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m, se aprecian también dos componentes asociadas a transiciones auger Zr MNV (gris) a una energía cinética de ~144-153 eV (~356-347 eV de BE) [38]. Estas componentes no fueron observadas en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c debido a que la señal de Zr3p era muy poco intensa (Figura 5.17b). Con el fin de comprobar que estas componentes auger de Zr MNV no alteraban el resultado obtenido de las especies de Pd, se adquirió otro espectro en MSR utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 773$  eV (Figura 5.18b). Como se puede apreciar, el valor de BE de las especies de Pd3d<sub>5/2</sub> es de 335.2 eV, de igual manera que en el espectro obtenido a  $h\nu = 500$  eV.

### 5.5.4.2. Espectros de los niveles Cu2p y CuLLV

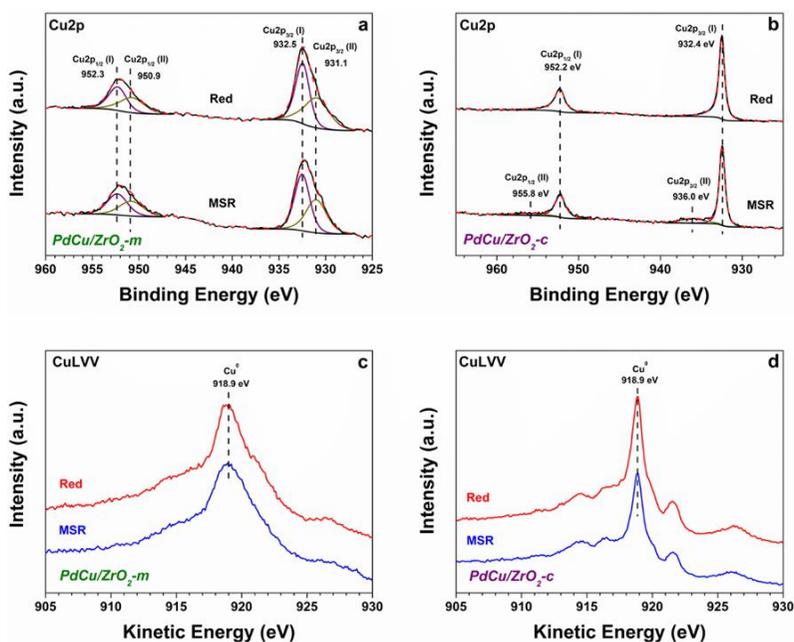
Los espectros APXPS del nivel interno Cu2p y de los electrones auger CuLVV se muestran en la Figura 5.19 y los valores de BE y de KE obtenidos de los espectros se detallan en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7.** Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p<sub>3/2</sub> y de energía cinética (KE, eV) de los electrones auger CuLVV obtenidos de los espectros APXPS analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV para los catalizadores bimetalicos en condiciones in situ de reducción y MSR [18].

Muestra	Proceso	Cu2p <sub>3/2</sub> (I)	Cu2p <sub>3/2</sub> (II)	CuLVV
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -m)	H <sub>2</sub>	932.5	931.1	918.9
	MSR	932.5	931.1	918.9
PdCu (ZrO <sub>2</sub> -c)	H <sub>2</sub>	932.4	--	918.9
	MSR	932.4	936.0	918.9

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

En el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (Figura 5.19b) se ha observado una única componente en el espectro del nivel interno Cu2p<sub>3/2</sub> a 932.4 eV durante la etapa de reducción. Este valor de BE es característico de especies de cobre metálico o de Cu<sup>+</sup>, pero la posición del pico principal de los electrones auger CuLVV a una KE de 918.9 eV, confirma la presencia de especies de Cu<sup>0</sup> [35]. En condiciones de reacción MSR aparece una componente ancha adicional a 936.0 eV, probablemente debido a especies de Cu hidroxilado [36,40]. Esta componente también fue observada tanto tras reducción como tras MSR en el experimento llevado a cabo en XPS a escala de laboratorio (reactor HPCR acoplado al sistema XPS). La observación de esta componente en reducción parecía indicar una reducción incompleta de las especies de cobre, sin embargo, llevando a cabo la reducción in situ en la estación de APXPS esta componente no ha sido observada, mientras que en MSR sí.



**Figura 5.19.** Espectros APXPS del nivel interno Cu2p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los catalizadores (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c reducidos (Red) y en condiciones de reacción (MSR). Espectros APXPS de los electrones auger CuLVV analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los catalizadores (c) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (d) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c reducidos (rojo) y en MSR (azul) [18].

En el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m se observaron dos componentes tanto en reducción como en MSR a 932.5 y a 931.1 eV. El valor de BE de 932.5 eV y la posición del pico principal de los electrones auger CuLVV a una KE de 918.9 eV confirma la presencia de especies Cu<sup>0</sup> [35]. El valor obtenido para la otra componente de Cu2p<sub>3/2</sub> (931.1 eV) presenta un valor cercano al reportado en literatura para especies PdCu aleadas [36], confirmando así la hipótesis deducida de los datos APXPS obtenidos del análisis del nivel Pd3d y de los datos XRD.

### 5.5.4.3. Cuantificación relativa

La cuantificación relativa de Pd, Zr y Cu a una profundidad de análisis de ~1.5 nm (a partir de los espectros APXPS obtenidos con una energía de fotón incidente de  $h\nu = 500$  eV para los niveles internos Pd3d+Zr3p y  $h\nu = 1150$  eV para el nivel Cu2p) fue llevada a cabo con el programa casaXPS siguiendo el protocolo descrito en el apartado 3.2.3.3. Los valores de la relación atómica entre Pd, Zr y Cu se detallan en la Tabla 5.8.

**Tabla 5.8.** Relación atómica Pd/Zr, Cu/Zr y Pd/Cu, a una profundidad de análisis de 1.5 nm, calculada a partir de los espectros APXPS analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV para los niveles internos Pd3d+Zr3p y  $h\nu = 1150$  eV para el nivel Cu2p de los catalizadores bimetalícos en condiciones in situ de reducción y MSR [18].

Muestra	Proceso	Pd/Zr	Cu/Zr	Pd/Cu
<b>PdCu ZrO<sub>2</sub>-m</b>	H <sub>2</sub>	0.02	2.12	0.01
	MSR	0.02	1.11	0.02
<b>PdCu ZrO<sub>2</sub>-c</b>	H <sub>2</sub>	0.28	3.52	0.07
	MSR	0.45	17.59	0.02

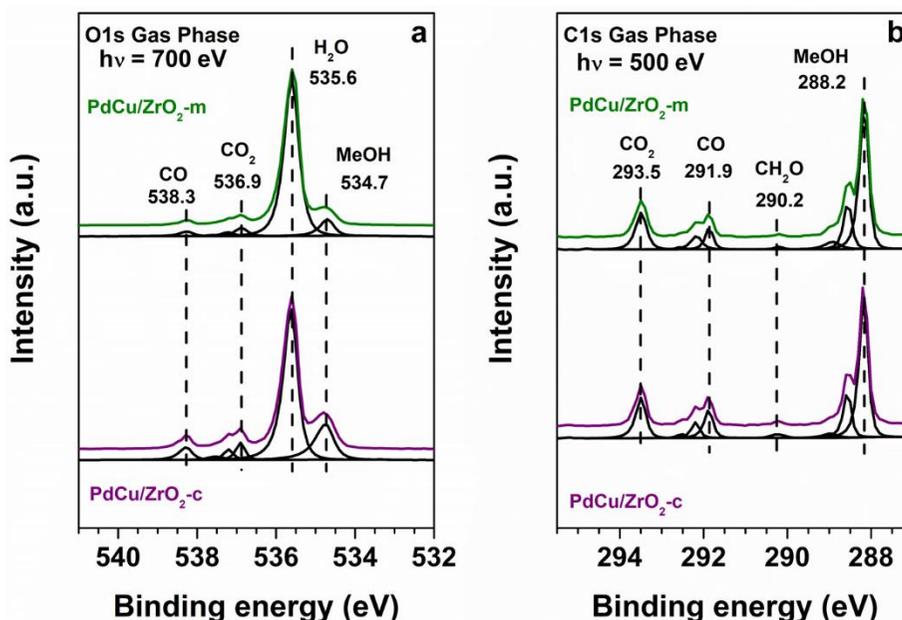
La relación atómica Pd/Zr es mucho más pequeña en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m que en el cúbico (0.02 vs 0.28 en reducción y 0.02 vs 0.45 en MSR), de igual manera que en los resultados obtenidos en los experimentos XPS a escala de laboratorio. En el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m se ha observado el mismo valor en reducción y MSR, en cambio, en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c se ha observado un aumento notorio de la relación Pd/Zr sugiriendo una segregación de Pd hacia la

superficie del catalizador. Por otro lado, el valor Pd/Zr tan bajo obtenido en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m parece indicar una mayor dispersión metálica en comparación con el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c.

La relación atómica Cu/Zr observada en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m es de 2.12 para el proceso de reducción, disminuyendo hasta un valor 1.11 en MSR, lo que parece indicar una segregación del soporte hacia la superficie del catalizador. En el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c se observa un aumento considerable de la relación Cu/Zr sugiriendo una reestructuración de las especies de cobre hacia la superficie del catalizador en MSR.

### 5.5.4.4. Espectros de la fase gas (niveles internos O1s y C1s)

En la Figura 5.20 se muestran los espectros de la fase gas de los niveles internos O1s (a) y C1s (b) de los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (verde) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (morado) a las 2 horas de MSR.



**Figura 5.20.** Espectros APXPS de la fase gas del nivel interno (a) O1s analizados con una energía de fotón incidente  $h\nu = 700 \text{ eV}$  y (b) C1s analizados con  $h\nu = 500 \text{ eV}$  de los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (verde) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (morado) en condiciones in situ de reacción MSR (2 horas) [18].

## 5. Influencia de la fase cristalina del $ZrO_2$ en catalizadores de Cu y Pd en MSR

En los espectros de la fase gas del nivel interno O1s, analizado utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV, se aprecian picos principales y bien definidos a 534.7, 535.6, 536.9 y 538.3 eV. Teniendo en cuenta el valor de BE y la diferencia de BE entre los diferentes picos, estos valores se han asignado a la fase gas de MeOH, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO, respectivamente [41]. En los espectros C1s de la fase gas se aprecian picos a 288.2, 290.2, 291.9, 293.5 eV. Estos valores de BE están asociados a la fase gas de MeOH, CH<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente [41]. Se llevó a cabo el ajuste de las diferentes componentes de la fase gas utilizando el programa casaXPS mediante una función asimétrica Lorentziana. Las áreas de las componentes referidas a MeOH, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O para los diferentes catalizadores se muestran en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9.** Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS de los espectros APXPS de los niveles internos O1s y C1s de la fase gas analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV y  $h\nu = 500$ , respectivamente, y relación de áreas CO<sub>2</sub>/CO.

Muestra (Nivel interno)	A <sub>MeOH</sub>	A <sub>CO<sub>2</sub></sub>	A <sub>CO</sub>	A <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	A <sub>CH<sub>2</sub>O</sub>	A <sub>CO<sub>2</sub>/CO</sub>
PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m (C1s)	1308.2	413.1	169.6	-	21.2	2.44
PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c (C1s)	1701.9	566.5	344.4	-	58.1	1.65
PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m (O1s)	1964.1	850.5	515.0	18925.6	-	1.65
PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c (O1s)	3530.0	802.5	884.5	11184.0	-	0.91

Como se puede observar en la Tabla 5.9, la relación entre el CO<sub>2</sub> y el CO en la fase gas C1s es de 2.44 para la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y de 1.65 para la muestra -c. Por otro lado, la relación de área entre el CO<sub>2</sub> y CO en la fase gas O1s es de 1.65 para la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y de 0.91 para la muestra -c. En ambos niveles internos (O1s y C1s) se observa que la muestra cúbica, la menos activa, presenta una menor relación CO<sub>2</sub>/CO, lo que quiere decir que la muestra

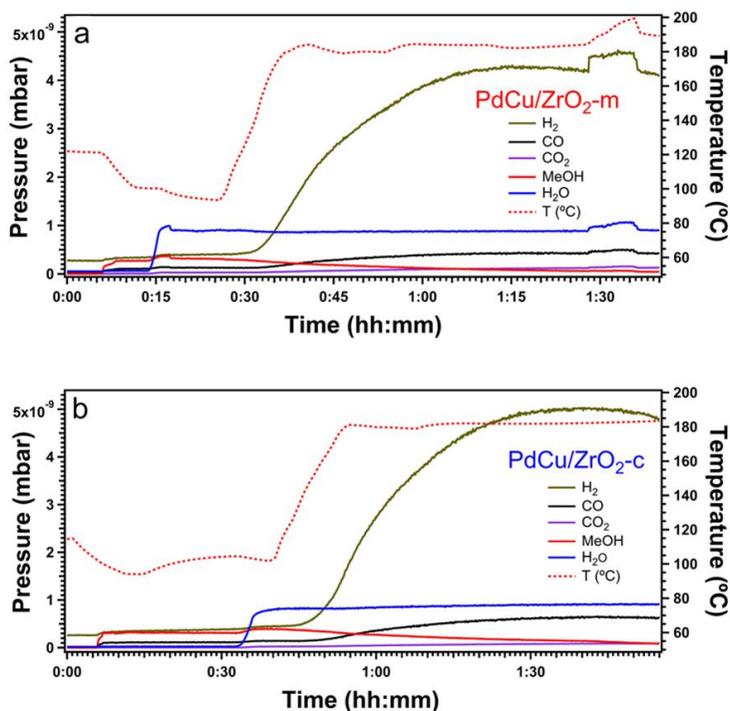
PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c presenta una mayor selectividad a CO en comparación con la muestra monoclinica. Este hecho observado en la fase gas está en consonancia con lo reportado por nuestros colaboradores, ya que observaron en MSR que la muestra PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (Figura 5.4b) generaba más CO que el catalizador monoclinico [17].

### 5.5.4.5. Evolución de los productos de reacción (RGA)

La evolución de los productos de reacción se ha representado en la Figura 5.21 y en la Tabla 5.10 se han detallado los valores extraídos del análisis del espectro de masas, como son la relación entre H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O/MeOH y la relación entre CO/CO<sub>2</sub>. Como se puede apreciar en la Figura 5.21, en ambos catalizadores el H<sub>2</sub> (m/z = 2) aumenta hasta alcanzar un máximo y tras 1 hora de reacción se estabiliza. De igual manera ocurre con el CO (m/z = 28) y con el CO<sub>2</sub> (m/z = 44). Si se comparan ambos experimentos entre sí, se observa como el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m genera más H<sub>2</sub> que el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (relación H<sub>2</sub>/MeOH de 92.13 vs 59.12) y que el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c presenta una mayor selectividad (el doble) y producción de CO (relación CO/CO<sub>2</sub> de 6.70 vs 3.30). Este hecho coincide tanto con la fase gas analizada mediante APXPS como con los resultados catalíticos preliminares llevados a cabo por nuestros colaboradores [17], confirmando que los datos obtenidos mediante APXPS son fiables, pues a pesar de que las condiciones de presión del equipo de APXPS son del orden de mbar, la catálisis coincide con la llevada a cabo en un reactor convencional de laboratorio (1 bar).

**Tabla 5.10.** Valores extraídos del análisis del espectro de masas de los catalizadores bimetalicos sometidos a condiciones de MSR a 180 °C (1 h) en la estación APXPS [18].

Relación	PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m (1h)	PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c (1h)
H <sub>2</sub> /MeOH	92.13	59.12
CO <sub>2</sub> /MeOH	2.87	1.01
H <sub>2</sub> O/MeOH	20.42	11.22
CO/CO <sub>2</sub>	3.30	6.70

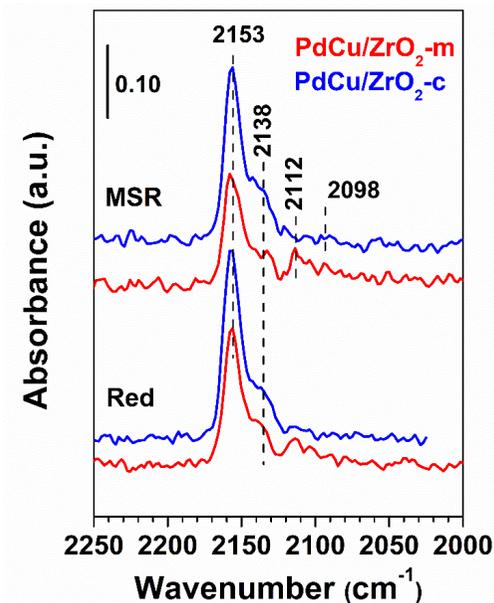


**Figura 5.21.** Evolución de los productos de reacción MSR a 180 °C adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS para los catalizadores (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c [18].

### 5.5.5. IR-CO

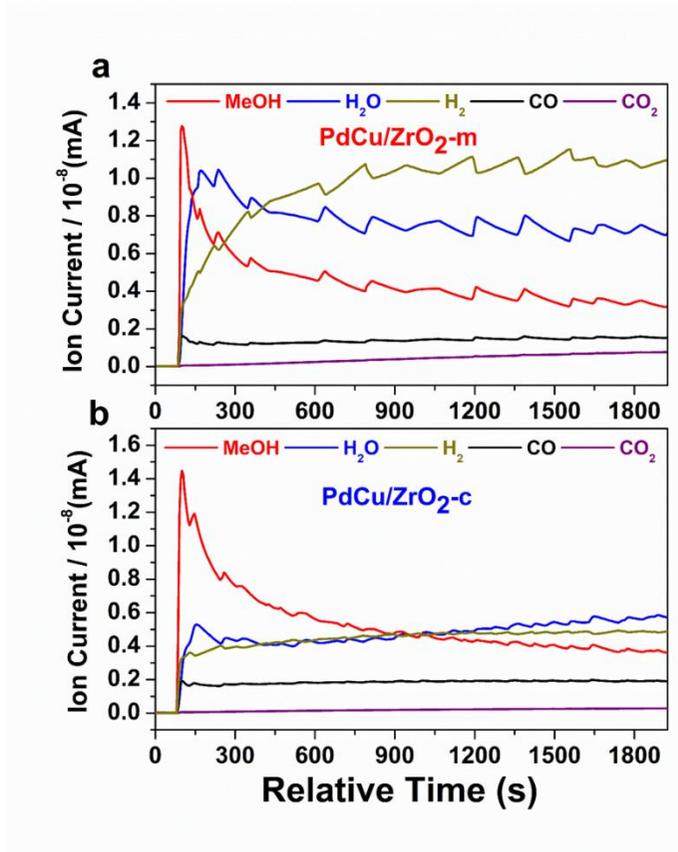
La adición de cobre a los catalizadores monometálicos de Pd supone cambios en el estado electrónico de los sitios metálicos superficiales como se muestra en la Figura 5.22. En la muestra reducida PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m, las bandas de IR a 2153, 2138 y 2112 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a CO interactuando con el soporte, a Cu<sup>+</sup> [42,43] y/o a Pd<sup>+</sup>, y a especies metálicas, respectivamente. Se observan bandas de IR similares en la muestra de PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c, pero cabe destacar que la banda de IR asignada al metal aparece a frecuencias más bajas (2098 cm<sup>-1</sup>). Valores a mayor frecuencia (2112 cm<sup>-1</sup>) respecto a los valores habituales para centros metálicos (2107-2098 cm<sup>-1</sup>), se asocian a un carácter metálico más electropositivo [20], es decir, menor donación de electrones del metal al enlace  $\pi^*$  del CO, que puede estar relacionado con modificaciones electrónicas en la partícula metálica debido a la

formación de la aleación PdCu. La formación de especies aleadas ya se sugirió en apartados anteriores, tanto en el estudio in situ XRD como en los estudios APXPS. Esta densidad de carga positiva de la partícula metálica influye indudablemente en la actividad y selectividad de MSR.



**Figura 5.22.** Espectros IR de adsorción de CO a  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (azul) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (rojo) reducido (Red) y tras MSR (MSR) [18].

En condiciones de MSR, no se observan cambios significativos en los espectros de IR de los catalizadores bimetálicos en comparación con la etapa de reducción. La evolución de los productos de la reacción in situ de MSR (llevada a cabo en la celda de IR) se ha analizado mediante espectrometría de masas (Figura 5.23). Los valores de la relación de corriente entre  $\text{H}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O/MeOH}$  y  $\text{CO/CO}_2$ , extraídos del espectro de masas, se detallan en la Tabla 5.11.



**Figura 5.23.** Espectro de masas del catalizador (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c bajo condiciones in situ de MSR llevada a cabo in situ en la celda de IR a 180 °C [18].

**Tabla 5.11.** Valores relativos de corriente extraídos del análisis del espectro de masas de los catalizadores bimetalícos sometidos a condiciones in situ de MSR en la celda IR a 180 °C (1 h) [18].

Relación	PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m (30 min)	PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c (30 min)
H <sub>2</sub> /MeOH	3.09	1.28
CO <sub>2</sub> /MeOH	0.22	0.07
H <sub>2</sub> O/MeOH	2.09	1.49
CO/CO <sub>2</sub>	2.05	6.90

Como se puede apreciar en la Tabla 5.11, el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -m produce más  $H_2$  que el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c (relación  $H_2/MeOH$  3.09 vs 1.28). El catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c presenta una mayor selectividad a CO (relación CO/ $CO_2$  de 6.90 vs 2.05). Este comportamiento catalítico coincide con lo reportado por nuestros colaboradores y con lo obtenido mediante el análisis de productos en los experimentos APXPS, presentando una mayor actividad el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -m y una mayor producción de CO el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c.

### 5.6. Conclusiones

-El soporte  $ZrO_2$ -m presenta mayor cantidad de centros Lewis.

-Los catalizadores Pd/ $ZrO_2$ -m y Pd/ $ZrO_2$ -c presentan especies de Pd metálico tanto tras reducción como MSR. En MSR el catalizador Pd/ $ZrO_2$ -c sufre un enriquecimiento en superficie de Pd. En MSR presentan similares caras de metal expuestas por lo que presentan la misma selectividad a CO, aunque la muestra Pd/ $ZrO_2$ -c presenta menor actividad que Pd/ $ZrO_2$ -m debido a la presencia de especies de  $Pd^+$ .

-La adición de cobre tiene un importante efecto en la naturaleza de los centros metálicos expuestos que depende de la naturaleza del soporte. En el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -m la relación Pd/Cu era más baja de lo esperado, revelando una distribución heterogénea de Pd que está localizado sobre todo en el interior del catalizador. Ambos elementos (Pd y Cu) están en estado metálico, pero presentan un carácter más electropositivo debido a que ambas especies están aleadas. Esta aleación de PdCu juega un papel fundamental en MSR, aumentando considerablemente la actividad del catalizador y reduciendo la formación de CO en comparación con el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c. En el catalizador PdCu/ $ZrO_2$ -c la interacción entre metales es mucho más débil, estando como fases metálicas separadas. En MSR las especies de Cu y Pd se aglomeran en la superficie del catalizador y se observaron también especies oxidadas de Pd e hidroxiladas de Cu.

Por otro lado, también se observó la presencia de defectos superficiales en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m, favoreciendo la interacción de los centros activos con los grupos OH y por tanto promoviendo la activación de H<sub>2</sub>O. Este hecho junto con la formación de especies aleadas PdCu influye de manera notoria en MSR.

### 5.7. Bibliografía

1. Plšek, J.; Bastl, Z. Pulsed laser deposition of bimetallic gold–platinum nanoparticles on cerium oxide and their characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption of isotopically labelled carbon monoxide. *J. Catal.* **2013**, *299*, 109–118, doi:10.1016/j.jcat.2012.11.025.
2. Devarajan, S.; Bera, P.; Sampath, S. Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, stabilization, and characterization of Au–Ag, Au–Pd, and Au–Pt in sol–gel derived silicates. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *290*, 117–129, doi:10.1016/j.jcis.2005.04.034.
3. Beaumont, S.K.; Alayoglu, S.; Pushkarev, V. V; Liu, Z.; Kruse, N.; Somorjai, G.A. Exploring surface science and restructuring in reactive atmospheres of colloidal prepared bimetallic CuNi and CuCo nanoparticles on SiO<sub>2</sub> in situ using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Faraday Discuss.* **2013**, *162*, 31–44, doi:10.1039/c2fd20145c.
4. Yamaguchi, T. Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today* **1994**, *20*, 199–217, doi:10.1016/0920-5861(94)80003-0.
5. Esposito, S.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Cammarano, C.; Pernice, P.; Aronne, A. Highly dispersed sol–gel synthesized Cu–ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *372*, 48–57, doi:10.1016/j.apcata.2009.10.006.
6. Chang, C.-C.; Wang, J.-W.; Chang, C.-T.; Liaw, B.-J.; Chen, Y.-Z. Effect of ZrO<sub>2</sub> on steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Chem. Eng. J.* **2012**, *192*, 350–356, doi:10.1016/j.cej.2012.03.063.
7. Yao, C.-Z.; Wang, L.-C.; Liu, Y.-M.; Wu, G.-S.; Cao, Y.; Dai, W.-L.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO catalysts. *Appl. Catal.* **2006**, *297*, 151–158, doi:10.1016/j.apcata.2005.09.002.
8. Witoon, T.; Chalorntham, J.; Dumrongbunditkul, P.; Chareonpanich, M.; Limtrakul, J. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effects of zirconia phases. *Chem. Eng. J.* **2016**, *293*, 327–336, doi:10.1016/j.cej.2016.02.069.
9. Han, Y.; Zhu, J. Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1525–1541, doi:10.1007/s11244-013-0156-5.
10. Ricca, C.; Ringuédé, A.; Cassir, M.; Adamo, C.; Labat, F. A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO<sub>2</sub> polymorphs. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 9–21, doi:10.1002/jcc.23761.
11. Karwacki, C.J.; Ganesh, P.; Kent, P.R.C.; Gordon, W.O.; Peterson, G.W.; Niu, J.J.; Gogotsi, Y. Structure–activity relationship of Au/ZrO<sub>2</sub> catalyst on formation of hydroxyl groups and its influence on CO oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6051–6062, doi:10.1039/C3TA00081H.

12. Rhodes, M.D.; Bell, A.T. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Part I. Steady-state studies. *J. Catal.* **2005**, *233*, 198–209, doi:10.1016/j.jcat.2005.04.026.
13. Jung, K.T.; Bell, A.T. Effects of Zirconia Phase on the Synthesis of Methanol over Zirconia-Supported Copper. *Catal. Letters* **2002**, *80*, 63–68, doi:10.1023/A:1015326726898.
14. Samson, K.; Śliwa, M.; Socha, R.P.; Góra-Marek, K.; Mucha, D.; Rutkowska-Zbik, D.; Paul, J.-F.; Ruggiero-Mikołajczyk, M.; Grabowski, R.; Słoczyński, J. Influence of ZrO<sub>2</sub> Structure and Copper Electronic State on Activity of Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3730–3741, doi:10.1021/cs500979c.
15. Águila, G.; Guerrero, S.; Araya, P. Influence of the crystalline structure of ZrO<sub>2</sub> on the activity of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts on the water gas shift reaction. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2550–2554, doi:10.1016/j.catcom.2008.07.011.
16. Basahel, S.N.; Ali, T.T.; Mokhtar, M.; Narasimharao, K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, doi:10.1186/s11671-015-0780-z.
17. Azenha, C.S.R.; Mateos-Pedrero, C.; Queirós, S.; Concepción, P.; Mendes, A. Innovative ZrO<sub>2</sub>-supported CuPd catalysts for the selective production of hydrogen from methanol steam reforming. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *203*, 400–407, doi:10.1016/j.apcatb.2016.10.041.
18. Ruano, D.; Pabón, B.M.; Azenha, C.; Mateos-Pedrero, C.; Mendes, A.; Pérez-Dieste, V.; Concepción, P. Influence of the ZrO<sub>2</sub> Crystalline Phases on the Nature of Active Sites in PdCu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the Methanol Steam Reforming Reaction—An In Situ Spectroscopic Study. *Catal.* **2020**, *10* (9), 1005, doi: 10.3390/catal10091005.
19. Li, M.; Feng, Z.; Ying, P.; Xin, Q.; Li, C. Phase transformation in the surface region of zirconia and doped zirconia detected by UV Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5326–5332, doi:10.1039/b310284j.
20. Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511, doi:10.1016/S0360-0564(02)47008-3.
21. Boronat, M.; Concepcion, P.; Corma, A. Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations. Implications in Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16772–16784, doi:10.1021/jp905157r.
22. Yang, C.; Wöll, C. IR spectroscopy applied to metal oxide surfaces: adsorbate vibrations and beyond. *Adv. Phys. X* **2017**, *2*, 373–408, doi:10.1080/23746149.2017.1296372.
23. Hadjiivanov, K.; Lavalley, J.-C. FT-IR spectroscopic study of CO adsorption on monoclinic zirconia of different hydroxylation degrees. *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 129–133, doi:10.1016/S1566-7367(01)00020-6.
24. Vedyagin, A.A.; Volodin, A.M.; Kenzhin, R.M.; Chesnokov, V. V.; Mishakov, I. V. CO Oxidation over Pd/ZrO<sub>2</sub> Catalysts: Role of Support's Donor Sites. *Mol.* **2016**, *21*, doi:10.3390/molecules21101289.
25. Hu, C.; Zhai, X.; Zhao, Y.; Bian, K.; Zhang, J.; Qu, L.; Zhang, H.; Luo, H. Small-sized PdCu nanocapsules on 3D graphene for high-performance ethanol oxidation. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2768–2775, doi:10.1039/c3nr05722d.

26. Wang, T.; Li, F.; An, H.; Xue, W.; Wang, Y. Enhanced catalytic activity over palladium supported on ZrO<sub>2</sub>@C with NaOH-assisted reduction for decomposition of formic acid. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 3359–3366, doi:10.1039/c8ra10198a.
27. Paukov, M.; Tkach, I.; Huber, F.; Gouder, T.; Cieslar, M.; Drozdenko, D.; Minarik, P.; Havela, L. U-Zr alloy: XPS and TEM study of surface passivation. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *441*, 113–119, doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.319.
28. Ferri, D.; Mondelli, C.; Krumeich, F.; Baiker, A. Discrimination of Active Palladium Sites in Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22982–22986, doi:10.1021/jp065779z.
29. Bertarione, S.; Scarano, D.; Zecchina, A.; Johánek, V.; Hoffmann, J.; Schauerer, S.; Frank, M.M.; Libuda, J.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J. Surface Reactivity of Pd Nanoparticles Supported on Polycrystalline Substrates As Compared to Thin Film Model Catalysts: Infrared Study of CO Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3603–3613, doi:10.1021/jp036718t.
30. Borchert, H.; Jürgens, B.; Zielasek, V.; Rupprechter, G.; Giorgio, S.; Henry, C.R.; Bäumer, M. Pd nanoparticles with highly defined structure on MgO as model catalysts: An FTIR study of the interaction with CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> under ambient conditions. *J. Catal.* **2007**, *247*, 145–154, doi:10.1016/j.jcat.2007.02.002.
31. Tessier, D.; Rakai, A.; Bozon-Verduraz, F. Spectroscopic study of the interaction of carbon monoxide with cationic and metallic palladium in palladium–alumina catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 741–749, doi:10.1039/ft9928800741.
32. Bäumer, M.; Libuda, J.; Neyman, K.M.; Rösch, N.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J. Adsorption and reaction of methanol on supported palladium catalysts: microscopic-level studies from ultrahigh vacuum to ambient pressure conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3541–3558, doi:10.1039/B700365J.
33. Lin, S.D.; Cheng, H.; Hsiao, T.C. In situ DRIFTS study on the methanol oxidation by lattice oxygen over Cu/ZnO catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *342–343*, 35–40, doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.04.007.
34. Concepcion, P.; Boronat, M.; Garcia-Garcia, S.; Fernandez, E.; Corma, A. Enhanced Stability of Cu Clusters of Low Atomicity against Oxidation. Effect on the Catalytic Redox Process. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3560–3568, doi:10.1021/acscatal.7b00778.
35. Bukhtiyarov, V. I.; Prosvirin, I. P.; Tikhomirov, E. P.; Kaichev, V. V.; Sorokin, A. M.; Evstigneev, V. V. In situ study of selective oxidation of methanol to formaldehyde over copper. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *79*, 181–188, doi:10.1023/A:1024184423361.
36. Serov, A.; Asset, T.; Padilla, M.; Matanovic, I.; Martinez, U.; Roy, A.; Artyushkova, K.; Chatenet, M.; Maillard, F.; Bayer, D.; et al. Highly-active Pd–Cu electrocatalysts for oxidation of ubiquitous oxygenated fuels. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *191*, 76–85, doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.016.
37. Du, X.; Luo, S.; Du, H.; Tang, M.; Huang, X.; Shen, P.K. Monodisperse and self-assembled Pt-Cu nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the methanol oxidation reaction. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1579–1585, doi:10.1039/c5ta09261b.
38. Azdad, Z.; Marot, L.; Moser, L.; Steiner, R.; Meyer, E. Valence band behaviour of zirconium oxide, Photoelectron and Auger spectroscopy study. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 16251, doi:10.1038/s41598-018-34570-w.

## 5. Influencia de la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Cu y Pd en MSR

---

39. Ma, W.; Herbert, F.W.; Senanayake, S.D.; Yildiz, B. Non-equilibrium oxidation states of zirconium during early stages of metal oxidation. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 101603, doi:10.1063/1.4914180.
40. Yamamoto, S.; Bluhm, H.; Andersson, K.; Ketteler, G.; Ogasawara, H.; Salmeron, M.; Nilsson, A. In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184025, doi:10.1088/0953-8984/20/18/184025.
41. Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, A. V.; Bluhm, H.; Bukhtiyarov, V.I. Application of near ambient pressure gas-phase X-ray photoelectron spectroscopy to the investigation of catalytic properties of copper in methanol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 303–309, doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.258.
42. Dulaurent, O.; Courtois, X.; Perrichon, V.; Bianchi, D. Heats of Adsorption of CO on a Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Using FTIR Spectroscopy at High Temperatures and under Adsorption Equilibrium Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6001–6011, doi:10.1021/jp9943629.
43. Clarke, D.B.; Suzuki, I.; Bell, A.T. An Infrared Study of the Interactions of CO and CO<sub>2</sub> with Cu/SiO<sub>2</sub>. *J. Catal.* **1993**, *142*, 27–36, doi:10.1006/jcat.1993.1186.

6

**Estudio por APXPS de  
la oxidación de  
metanol en Cu/CeO<sub>2-x</sub>**



## 6.1. Introducción

A lo largo de los diferentes capítulos de la tesis se ha hecho hincapié en la importancia del H<sub>2</sub> como vector energético futuro y en la manera de producirlo a partir de MeOH mediante reformado con vapor de agua (MSR), descomposición (MD) y oxidación parcial (MO) hacia H<sub>2</sub>.

En la introducción de la tesis también se mencionó la importancia del formaldehído, que es un compuesto muy utilizado en la industria química para la fabricación de pinturas, fertilizantes, plásticos, resinas, etc. Además, también es un vector/portador de H<sub>2</sub>, ya que la deshidrogenación de formaldehído para la producción de H<sub>2</sub> se lleva a cabo de manera sencilla, a una temperatura inferior a 100 °C. El formaldehído industrialmente se ha obtenido a partir de la oxidación parcial de metanol (6.1), sin embargo, esa reacción compite con otras tales como la oxidación parcial hacia CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (ec. 6.2), oxidación total hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (ec. 6.3), deshidrogenación (o descomposición) hacia formaldehído (ec. 6.4) y deshidrogenación a CO (ec. 6.5) [1–4].



Industrialmente se han utilizado catalizadores basados en plata en estado metálico para la oxidación de MeOH hacia CH<sub>2</sub>O a 700 °C o basados en hierro-óxido de molibdato a temperaturas más bajas ~400 °C. No obstante, la oxidación selectiva de metanol a formaldehído en cobre ha sido objeto de investigación por diversas técnicas debido a que, el metanol, siendo una molécula relativamente simple, contiene tres enlaces químicos diferentes, C-H, C-O y O-H y por tanto

posee muchas de las características de moléculas orgánicas más complejas, por lo que la oxidación de metanol puede ser considerada una reacción modelo para otras reacciones de oxidación de alcoholes más complejos, para las que el Cu sí que se usa como catalizador industrial [5–7].

Adicionalmente, el metanol se usa también como molécula sonda para la caracterización del comportamiento catalítico de óxidos metálicos. El metanol puede titrar los sitios activos de las superficies, desprotonándose para depositar grupos metoxi en los cationes e hidrógeno en los aniones. Por lo tanto, los productos de la reacción permiten caracterizar el sustrato como un ácido, base, o catalizador redox. Los ácidos fuertes originan dimetil éter, las bases dan lugar a deshidrogenación, con CO y CO<sub>2</sub> como productos, y los catalizadores redox producen formaldehído [8].

Teniendo en cuenta el carácter redox del CeO<sub>2</sub>, y estudios que mostraban una buena selectividad hacia formaldehído con catalizadores de Cu, decidimos utilizar un catalizador con un 30% de Cu soportado en CeO<sub>2</sub> para investigar si la combinación de ambos materiales potenciaba su selectividad hacia dicho producto. El estudio del óxido de cerio posee un gran interés por sí mismo, ya que, gracias a su capacidad para el almacenamiento de oxígeno y estabilización de la dispersión de metales nobles, es un componente clave en los catalizadores de tres vías para los gases de escape en motores de gasolina.

El conocimiento de los centros activos de un catalizador, de su evolución durante la reacción y de su interacción con las especies intermedias es clave para lograr la optimización racional de su rendimiento.

La fase activa de cobre para la reacción de oxidación de MeOH ha sido investigada por diversas técnicas y en un rango de presión, ratios de reactivos y temperaturas.

Como se ha recalado a lo largo de esta memoria, las técnicas de espectroscopía in situ, como APXPS, son óptimas para la determinación y

caracterización de los centros activos de los catalizadores. Un buen ejemplo es precisamente la reacción oxidación parcial de metanol en Cu. Se ha determinado que los centros activos para la oxidación parcial del metanol al formaldehído en Cu son especies de oxígeno sub-superficie, cuya concentración se correlaciona linealmente con la producción de formaldehído [3,9]. En concreto, en la oxidación parcial de metanol a formaldehído, el Cu subsuperficial solo se observa en condiciones de reacción, lo que hace indispensable la investigación mediante técnicas in situ.

Si bien las rutas de reacción y el papel del óxido subsuperficial como centro activo para la generación de formaldehído en la oxidación de metanol en Cu están bien establecidos, existe cierta controversia acerca de las rutas de reacción en la descomposición y oxidación de metanol en Ce. Baldani y Wachs [8] estudiaron la distribución de productos en oxidación de metanol, mediante cromatografía de gases, y la temperatura de descomposición de los intermedios metoxi (paso limitante de la reacción) y concluyeron que el óxido de cerio es un catalizador redox que descompone los grupos metoxi por encima de los 300 C, generando principalmente formaldehído en oxidación de metanol.

Posteriormente, Mullins [10], basándose en experimentos de TPD y en la observación de intermedios de reacción en la superficie de CeO<sub>2</sub>(111) mediante APXPS concluyen que la ruta preferente para la oxidación de metanol en óxido de cerio depende marcadamente de la temperatura y de la presión de reacción. En concreto, para ratio MeOH:O<sub>2</sub> 1:5 y una presión total de  $6 \cdot 10^{-5}$  mbar, observan que el intermedio de reacción más abundante es el grupo metoxi, y proponen que se produce principalmente H<sub>2</sub>O para temperaturas menores de 230°C y formaldehído a temperaturas mayores de 250°C. En cambio para ratio MeOH:O<sub>2</sub> 1:2 y una presión total de 0.13 mbar, el intermedio de reacción mayoritario fue el formato, lo que sugiere que se estaría produciendo CO y CO<sub>2</sub>. Y para temperaturas por encima de los 450 C, la reacción es tan rápida que no se observan intermedios de reacción, y se infiere que se producen predominantemente CO y CO<sub>2</sub>.

En este contexto, el objetivo principal de este proyecto era dilucidar las rutas de reacción para un catalizador que combina óxido de Cerio y cobre, e investigar simultáneamente el estado de oxidación de los metales, los centros activos y el mecanismo de reacción, así como posibles sinergias del óxido y el metal en la oxidación de metanol. También se quiso estudiar el efecto de la introducción del óxido de Cerio en la reacción de oxidación de metanol catalizada por Cu. En particular, estamos interesados en averiguar si el óxido de Cerio, que habitualmente actúa como donante de oxígeno, favorece la generación de centros activos, localizados en los óxidos subsuperficie del Cu y si el Cerio participa en la reacción, bien por sí mismo, bien facilitando el aporte de oxígeno o la formación de óxidos subsuperficiales en el Cu.

Adicionalmente, estábamos interesados en investigar posibles efectos de segregación del metal o del óxido en atmósfera de reacción.

Se llevaron a cabo dos estudios diferentes, en el primero, se varió la relación entre los reactivos con el fin de estudiar las propiedades de Ce y Cu, la evolución de los productos de reacción y la posible segregación de Cu. En el segundo estudio se varió el pretratamiento del catalizador para partir de especies de Cu y Ce con diferente grado de oxidación y observar así la influencia en las propiedades finales de los mismos, en la fase gas, en la evolución de los productos y en la relación Ce/Cu.

Un objetivo adicional de esta tesis en colaboración entre el ITQ y ALBA, y en particular de estudio, fue la optimización de la estación NAPP para su uso en el campo de la catálisis. A lo largo de esta tesis, fueron surgiendo desafíos experimentales propios de un equipo complejo que llevaba poco tiempo operativo. En concreto durante este estudio, se llevó a cabo la definición y depuración de un protocolo para la detección de reactivos y productos de reacción mediante el espectrómetro de masas acoplado a la segunda etapa de bombeo diferencial de la estación NAPP. Este objetivo también se vio favorecido por el sistema y la reacción elegidos, puesto que la oxidación de metanol mediante espectrometría de

masas y APXPS usando Cu está muy bien documentada, lo que aseguraba que la detección de productos de reacción mediante el espectrómetro de masas acoplado al analizador era posible, lo cual no es el caso para otras reacciones con menor actividad [3,11].

## 6.2. Caracterización previa

El catalizador de CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2-x</sub>, que abreviaremos CeCu, empleado en este capítulo de tesis ha sido sintetizado y caracterizado (caracterización convencional) por nuestros colaboradores del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (CSIC-US). Este catalizador resultó ser uno de los más activos para la reacción de oxidación total de CO (TOX) en comparación con otros catalizadores basados en CeZr, CeZn o CeFe [12].

La composición química (tras la síntesis) del catalizador CeCu se llevó a cabo mediante Fluorescencia de rayos X y se detalla en la Tabla 6.1 [12].

**Tabla 6.1.** Composición química del catalizador CeCu [12].

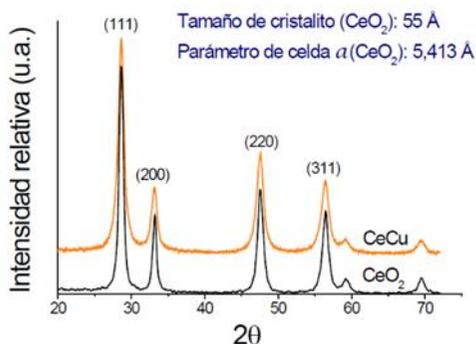
Catalizador	% p/p CuO	% met. Cu	% Ce
CeCu	15.0	27.6	72.4

El óxido CeCu presenta una isoterma de adsorción tipo IV, asociada a materiales mesoporosos. En cuanto a la histéresis que se observa durante el proceso de desorción, ésta presenta un comportamiento tipo H2, propio de sistemas con porosidad heterogénea. En la Tabla 6.2 se muestran los valores obtenidos del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, como la superficie específica (área BET), volumen de poro y diámetro promedio de poro [12].

**Tabla 6.2.** Propiedades texturales del sólido CeCu [12].

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> ·g)	Volumen de poro (m <sup>3</sup> ·g)	Diámetro promedio de poro (Å)
CeCu	76	0.1359	73.4

En la Figura 6.1 se han representado los difractogramas de rayos X del sólido CeCu y de CeO<sub>2</sub>. Como se puede apreciar, se observan varios picos principales y bien definidos a 28.7, 33.3, 47.8 y 56.78°, asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) de CeO<sub>2</sub>, respectivamente (JCPDS 01-0800). No se ha observado ningún pico relacionado con especies de CuO (JCPDS 48-1548) o Cu metálico (JCPDS 85-1326). Este hecho parece sugerir que las partículas de cobre presentan un tamaño de dominio cristalino muy reducido (alta dispersión), o que se encuentran en un estado amorfo. Se podría concluir que el CuO<sub>x</sub> se encuentra como una fase segregada, muy bien dispersa sobre el CeO<sub>2</sub>. El tamaño de cristal calculado mediante la ecuación de Scherrer para el pico principal de óxido de CeO<sub>2</sub> fue de 5.5 nm [12].



**Figura 6.1.** Difractograma de rayos X de los sólidos CeCu y CeO<sub>2</sub> [12].

Nuestros colaboradores también llevaron a cabo un estudio de reducción a temperatura programada (TPR) en H<sub>2</sub>. En la Figura 6.2, se aprecia un pico intenso cuyo máximo aparece a una temperatura de 184 °C, que se deben en primera instancia a la reducción de las especies de Cu<sup>2+</sup>, aunque también se reducen algunas

especies de Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>. A temperaturas mayores se observan señales más débiles a 727 y 854 °C. Los procesos de reducción a alta temperatura corresponden a la reducción mayoritaria de las especies de Ce<sup>4+</sup>. La presencia de varios picos, indica que la generación de especies Ce<sup>3+</sup> se da de manera heterogénea en el material [12].

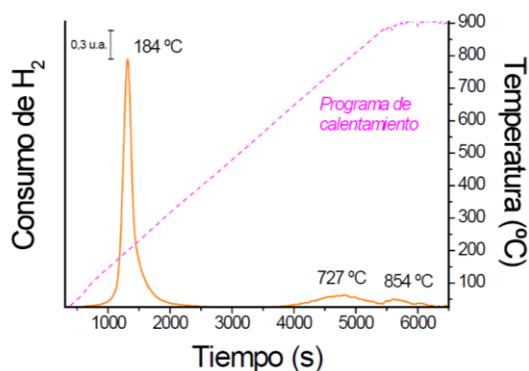


Figura 6.2. Perfil TPR-H<sub>2</sub> del catalizador CeCu [12].

### 6.3. Estudio mediante APXPS de la oxidación de metanol variando la ratio de los reactivos

Se llevaron a cabo 5 experimentos diferentes sobre el catalizador CeCu, variando la fracción molar los reactivos (MeOH:O<sub>2</sub>), con el fin de estudiar el estado químico del cobre y del cerio y estudiar la selectividad hacia estos productos: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>. Antes de llevar a cabo los diferentes experimentos, el catalizador fue previamente sometido a un ciclo de oxidación-reducción, 2.0 mbar de O<sub>2</sub> a 350 °C durante 1 h seguido de 1.5 mbar de H<sub>2</sub> a 360 °C durante 1h y 20 min (más información acerca del protocolo experimental en el apartado 3.2.3.1.3) con el fin, respectivamente, de eliminar de la superficie carbono, oxígeno y otros adsorbatos debidos a la exposición al ambiente y de revertir la oxidación ocasionada por el mismo motivo. En la Tabla 6.3, se detallan las condiciones experimentales: la relación de los reactivos, la presión parcial de cada reactivo y la presión total de trabajo en cada experimento.

**Tabla 6.3.** Presiones parciales utilizadas de cada reactivo para cada experimento.

Relación MeOH:O <sub>2</sub>	Presión Parcial MeOH (mbar)	Presión Parcial O <sub>2</sub> (mbar)	Presión Total (mbar)
<b>1:0 (MD)</b>	1.50	-	1.50
<b>5:1</b>	1.66	0.34	2.00
<b>3:1</b>	1.50	0.50	2.00
<b>1:1</b>	1.00	1.00	2.00
<b>1:2</b>	0.67	1.33	2.00

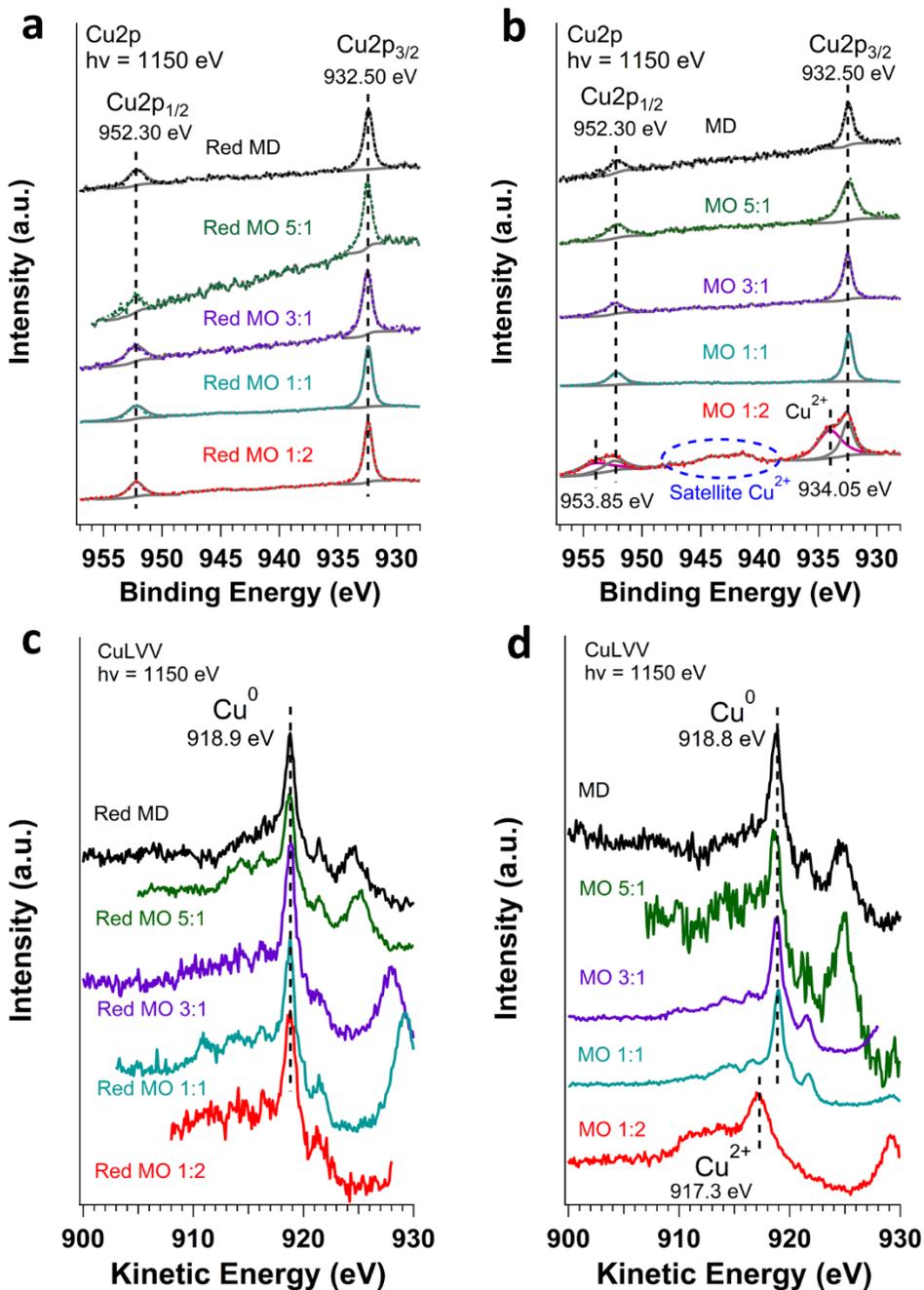
A continuación, se exponen los resultados obtenidos para los diferentes experimentos, a partir del análisis de los espectros APXPS de los niveles Cu2p, CuLVV, Ce3d, O1s y C1s de la fase gas, cuantificación relativa y la evolución de los productos de reacción.

### 6.3.1. Estado de oxidación del Cu y del Ce en reducción y reacción

Comparando los espectros de Cu2p y Ce3d en reducción y en reacción, es posible determinar cómo influyen las condiciones de reacción en el estado y la evolución de las especies de Ce y Cu. El procedimiento de cuantificación, llevado a cabo a partir de los espectros APXPS de los niveles Ce3d<sub>5/2</sub> y Cu2p<sub>3/2</sub>, adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV, se ha detallado en el apartado 3.2.3.3.

#### 6.3.1.1. Análisis de los niveles Cu2p y Auger Cu LVV

Los espectros APXPS de los niveles Cu2p y CuLVV del catalizador CeCu fueron analizados en condiciones de reducción y de reacción utilizando una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV, es decir, extrayendo electrones de una profundidad máxima de ~1.6 nm (ver Tabla 3.12). En la Figura 6.3 se han representado los espectros APXPS del nivel Cu2p del catalizador CeCu en la etapa de reducción (a) y de reacción (b) para los diferentes experimentos.



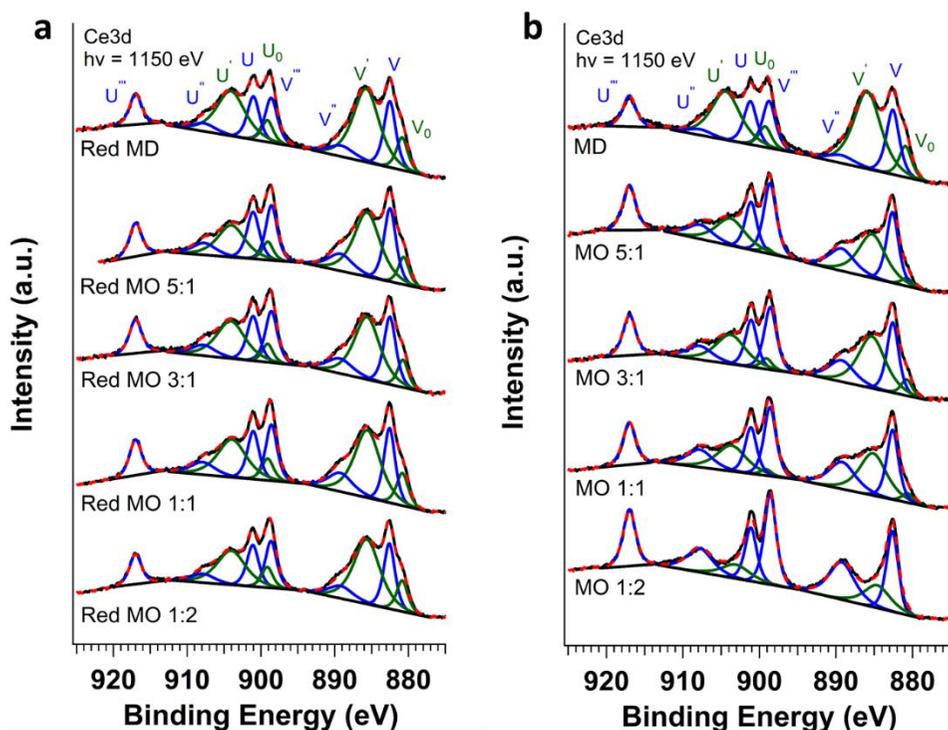
**Figura 6.3.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los niveles Cu2p (a,b) y CuLVV (c,d) en condiciones de (a,c) reducción y (b,d) reacción para los experimentos MD (negro), MO 5:1 (verde), MO 3:1 (morado), MO 1:1 (cian) y MO 1:2 (rojo).

Como se puede observar en la Figura 6.3a, todos los espectros Cu2p del catalizador CeCu adquiridos bajo condiciones de reducción presentan un valor de energía de ligadura del doblete Cu2p<sub>3/2</sub>-Cu2p<sub>1/2</sub> de 932.50 y 952.30 eV (+19.80 eV), respectivamente. Este valor de BE de la región Cu2p<sub>3/2</sub> (932.50 eV) suele asociarse a especies de Cu<sup>0</sup> o Cu<sup>+</sup> [13], pero, como se aprecia en la Figura 6.3c, el pico principal de la región auger CuLVV bajo condiciones de reducción para los diferentes experimentos aparece a una energía cinética (KE) de 918.8 eV, confirmando la presencia de especies de Cu<sup>0</sup> [14]. En la Figura 6.3b se puede apreciar como los valores de BE del doblete Cu2p<sub>3/2</sub>-Cu2p<sub>1/2</sub> bajo condiciones de reacción MD, MO 5:1, MO 3:1, MO1:1 y MO 1:2 son los mismos que los observados durante la reducción: 932.50 eV y 952.30 eV, respectivamente. Además, el pico principal de la región auger CuLVV aparece a la misma KE, 918.8 eV. Ambos datos indican que en esas condiciones de reacción el cobre en superficie permanece reducido. Sin embargo, cuando el catalizador CeCu es sometido a condiciones de reacción MO 1:2 aparecen dos componentes adicionales del doblete Cu2p<sub>3/2</sub>-Cu2p<sub>1/2</sub> a 934.05 y 953.85 eV. La componente adicional Cu2p<sub>3/2</sub> a 934.05 eV está asociada a especies de Cu oxidado (Cu<sup>2+</sup>) [15,16]. Además, se corrobora su presencia gracias a la aparición en el espectro APXPS de un satélite entre 946 y 940 eV, característico de especies Cu<sup>2+</sup> [15,16], y al desplazamiento del pico principal de la región auger CuLVV (Figura 6.3d) hacia un valor de KE de 917.2 eV, asociado también a especies Cu<sup>2+</sup> [17].

### 6.3.1.2. Análisis del nivel Ce3d

Los espectros APXPS del nivel Ce3d del catalizador CeCu fueron adquiridos bajo condiciones de reducción y reacción a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV, a una profundidad  $\sim 1.6$  nm. En las Tablas 6.4 y 6.5 se muestran los valores de BE y de FWHM de cada una de las componentes ajustadas del espectro APXPS bajo condiciones de reducción y de reacción, respectivamente, y la relación de Ce reducido y oxidado (calculada a partir del espectro APXPS, siguiendo el protocolo descrito en el apartado 3.2.3.2.3). En la

Figura 6.4, se han representado los espectros APXPS del catalizador CeCu con el correspondiente ajuste de las componentes (explicado en el apartado 3.2.3.2.3) bajo condiciones de reacción (a) y bajo las diferentes condiciones de reacción MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2 (b).



**Figura 6.4.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV del nivel interno Ce3d del catalizador CeCu bajo condiciones de (a) reducción a 360 °C y (b) reacción a 360 °C para los diferentes experimentos: MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2 (2h). Las componentes asociadas a Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>, V', U<sub>0</sub> y U') están representadas en verde y las asociadas a Ce<sup>4+</sup> (V, V'', V''', U, U'' y U''') en azul.

Como se puede apreciar tanto en la Tabla 6.4 como en la Figura 6.4a, los valores de BE de las componentes ajustadas y los espectros APXPS del catalizador CeCu bajo las mismas condiciones de reducción para los distintos experimentos son muy parecidos. Además, si se observa el porcentaje de especies de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> del catalizador CeCu bajo condiciones de reducción, el valor promedio de especies Ce<sup>4+</sup> es de un 46.38% y la desviación máxima de dicho valor promedio es menor

de un 3%, confirmando una buena reproducibilidad de los experimentos llevados a cabo en la estación APXPS del sincrotrón bajo las mismas condiciones.

**Tabla 6.4.** Valores de BE y de FWHM (eV) de las componentes ajustadas de los espectros APXPS del nivel interno Ce3d y porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> bajo condiciones de reducción a 360 °C en los experimentos: MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2.

	Red MD	Red MO 5:1	Red MO 3:1	Red MO 1:1	Red MO 1:2	
Pico	BE/FWHM (eV)	BE/FWHM (eV)	BE/FWHM (eV)	BE/FWHM (eV)	BE/FWHM (eV)	Asoc.
V <sub>0</sub>	880.90/1.81	880.65/1.70	880.75/1.70	880.85/1.87	880.80/1.78	Ce <sup>3+</sup>
V	882.55/1.90	882.50/1.91	882.50/1.92	882.55/1.80	882.60/1.81	Ce <sup>4+</sup>
V'	885.70/4.15	885.60/4.15	885.60/4.07	885.60/4.10	885.65/4.15	Ce <sup>3+</sup>
V''	889.30/4.10	889.20/3.90	889.30/4.10	889.25/3.90	889.20/3.90	Ce <sup>4+</sup>
V'''	898.65/1.99	898.55/1.82	898.60/1.93	898.60/1.82	898.65/1.81	Ce <sup>4+</sup>
U <sub>0</sub>	899.15/1.81	899.05/1.70	899.10/1.70	899.10/1.87	899.15/1.78	Ce <sup>3+</sup>
U	901.05/1.94	901.10/1.99	901.05/1.95	901.05/1.86	901.10/1.78	Ce <sup>4+</sup>
U'	904.05/4.55	904.00/4.35	904.05/4.55	904.00/4.55	904.05/4.55	Ce <sup>3+</sup>
U''	907.80/3.70	907.70/3.74	907.80/3.78	907.90/3.90	907.85/3.70	Ce <sup>4+</sup>
U'''	917.00/1.92	917.00/2.00	917.00/1.97	917.00/1.90	917.00/1.89	Ce <sup>4+</sup>
	41.57	49.51	49.25	47.79	43.80	%Ce <sup>4+</sup>
	58.43	50.49	50.75	52.21	56.20	%Ce <sup>3+</sup>

En la Figura 6.4b se puede apreciar como los espectros de APXPS de esta región son muy diferentes para cada una de las condiciones de reacción: MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2.

El espectro APXPS bajo condiciones de MD presenta un aumento de las componentes asociadas a Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>, V', U<sub>0</sub> y U') en comparación con el espectro obtenido en la reducción. De hecho, si se observan las Tablas 6.4 y 6.5, se aprecia que el porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> aumenta ligeramente respecto de la reducción (62.19 vs 58.43%). Es decir, el cerio se reduce en condiciones de MD. Cabe destacar que se ha observado un desplazamiento hacia valores mayores de BE (+0.30 eV) en MD para las componentes del doblete V'-U', asociadas a Ce<sup>3+</sup>.

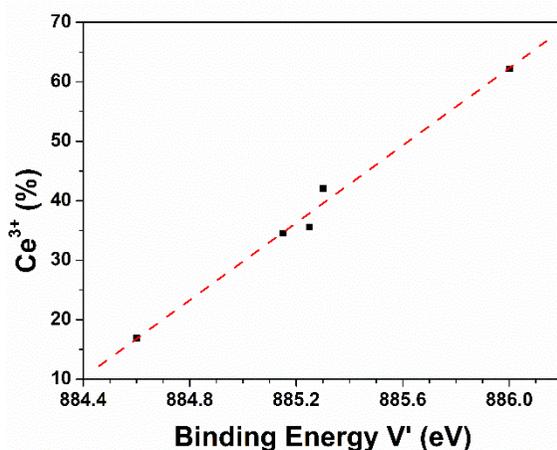
**Tabla 6.5.** Valores de BE y de FWHM (eV) de las componentes ajustadas de los espectros APXPS del nivel interno Ce3d y porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> bajo condiciones de reacción MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2 a 360 °C.

	MD	MO 5:1	MO 3:1	MO 1:1	MO 1:2	
Pico	BE/FWHM (eV)	Asoc.				
V <sub>0</sub>	880.90/1.90	880.70/1.70	880.75/1.70	880.65/1.70	-	Ce <sup>3+</sup>
V	882.60/1.99	882.60/1.85	882.55/1.81	882.60/1.80	882.65/1.80	Ce <sup>4+</sup>
V'	886.00/4.15	885.25/4.15	885.30/4.15	885.15/4.15	884.60/4.00	Ce <sup>3+</sup>
V''	889.40/4.10	889.25/3.90	889.25/3.90	889.25/4.10	889.25/3.90	Ce <sup>4+</sup>
V'''	898.75/1.99	898.60/1.92	898.60/1.90	898.60/1.85	898.60/1.82	Ce <sup>4+</sup>
U <sub>0</sub>	899.25/1.90	899.10/1.70	899.10/1.70	899.10/1.70	-	Ce <sup>3+</sup>
U	901.15/1.98	901.10/1.82	901.10/1.80	901.10/1.80	901.10/1.80	Ce <sup>4+</sup>
U'	904.40/4.41	903.70/4.49	903.75/4.55	903.60/4.55	903.10/4.35	Ce <sup>3+</sup>
U''	907.80/3.70	907.75/3.90	907.80/3.90	907.80/3.90	907.80/3.90	Ce <sup>4+</sup>
U'''	917.00/1.92	917.00/2.00	917.00/1.96	917.00/2.00	917.00/1.94	Ce <sup>4+</sup>
	37.81	64.44	57.93	65.46	83.14	%Ce <sup>4+</sup>
	62.19	35.56	42.07	34.54	16.86	%Ce <sup>3+</sup>

En condiciones de MO 5:1, 3:1 y 1:1 se observa, tanto en la Figura 6.4 como en las Tablas 6.4 y 6.5, una disminución en el área de las componentes de Ce<sup>3+</sup> respecto del proceso de reducción de un 50-56 % a un 35.6%, un 42.0% y un 34.5% respectivamente. Además, se observa un desplazamiento hacia menor BE (-0.3 eV, -0.3eV y -0.4 eV, respectivamente) de las componentes del doblete V'-U' en condiciones de MO 5:1, 3:1 y 1:1.

En condiciones de MO 1:2, las componentes del doblete V<sub>0</sub>-U<sub>0</sub>, asociado a especies Ce<sup>3+</sup> no se aprecian y la intensidad de las componentes del doblete V'-U', también asociado a especies Ce<sup>3+</sup>, disminuye. El porcentaje de especies de Ce<sup>3+</sup> disminuye de manera notoria (56.20 % en reducción vs 16.86 % en reacción). También se observó un desplazamiento hacia menores valores de BE (-0.95 eV) de las componentes del doblete V'-U'.

Por tanto, se concluye que el Ce se reduce en condiciones de descomposición de metanol. En condiciones de MO 5:1, MO 3:1 y MO 1:1 el cerio se oxida hasta obtener valores de Ce<sup>3+</sup> de entre 42.0-34.5 % y en condiciones de MO 1:2 el cerio se oxida de manera notoria, presentando un 16.86 % de especies de Ce<sup>3+</sup>.



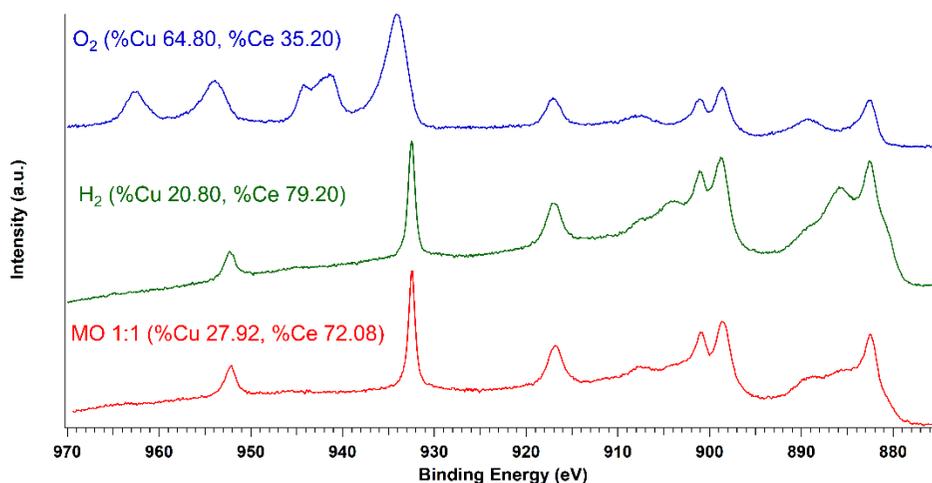
**Figura 6.5.** Relación entre el porcentaje de especies de cerio reducido (Ce<sup>3+</sup>) y el valor de BE (eV) de la componente V' obtenidos de los espectros APXPS del nivel Ce3d en diferentes condiciones de reacción (MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2).

En cuanto a los valores de BE de cada componente, éstos son similares entre los distintos experimentos, pero se aprecia que las componentes del doblete V'-U' sufren un desplazamiento de BE hacia valores menores cuanto menor es el porcentaje de especies de Ce<sup>3+</sup>, por ejemplo, en MD el valor de BE de la componente V' aparece a 886.00 eV (62.19 % Ce<sup>3+</sup>), mientras que en MO 1:2 a 884.60 eV (16.86 % Ce<sup>3+</sup>). El estado inicial asociado al doblete V'-U' es Ce3d<sup>10</sup>O2p<sup>6</sup>Ce4f<sup>1</sup>. Las interacciones entre los niveles electrónicos Ce4f y O2p están probablemente asociadas a cambios en los átomos vecinos de Ce, de esta manera, se produce un desplazamiento en el valor de BE hacia valores mayores de energía de ligadura cuando el cerio está más reducido y no presenta tantos átomos vecinos de oxígeno ya que se han generado vacantes [18]. En la Figura 6.5, se ha representado el porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> obtenido bajo las diferentes

condiciones de reacción en función del valor de BE obtenido para la componente V', presentando un comportamiento lineal.

### 6.3.2. Segregación de Cu y Ce en oxidación, reducción y reacción

En la Figura 6.6 se muestran, espectros de los niveles internos Cu2p y Ce3d durante el tratamiento de oxidación, de reducción y en condiciones de reacción MO 1:1, adquiridos a una energía de fotón  $h\nu=1150$  eV. Se recuerda que la secuencia del pre-tratamiento del catalizador fue un ciclo de oxidación-reducción. Se observa claramente, en las intensidades de Cu y Ce, cómo en el pretratamiento de oxidación el Cu segrega hacia la superficie del catalizador, mientras que en el tratamiento de reducción el Cu segrega hacia el volumen del catalizador. En reacción MO 1:1, el Cu se vuelve a segregar hacia la superficie.



**Figura 6.6.** Espectros APXPS del catalizador CeCu en O<sub>2</sub> (azul), reducción (verde) y MO 1:1 (rojo) de los niveles Cu2p y Ce3d adquiridos con una energía de fotón  $h\nu = 1150$  eV.

En la Tabla 6.6 se muestran los valores de cuantificación relativa de cobre y cerio, el valor relativo Ce/Cu y el porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> en condiciones de oxidación (la correspondiente al experimento MO 1:1), reducción y reacción en cada experimento, detallado anteriormente. El procedimiento de cuantificación llevado a cabo a partir de los espectros APXPS de los niveles

Ce3d<sub>5/2</sub> y Cu2p<sub>3/2</sub>, adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV, se ha detallado en apartado 3.2.3.3.

**Tabla 6.6.** Valores de la cuantificación relativa de Ce y Cu y porcentaje de especies de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> en condiciones de oxidación (correspondientes al experimento MO 1:1), reducción y reacción.

Proceso	% at. Cu	% at. Ce	Ce/Cu	% Ce <sup>3+</sup>	% Ce <sup>4+</sup>
<b>Oxidación</b>	64.80	35.20	0.54	15.58	84.42
<b>Red MD</b>	11.00	89.00	8.09	58.43	41.57
<b>Red MO 5:1</b>	9.91	90.09	9.09	50.49	49.51
<b>Red MO 3:1</b>	10.55	89.45	8.48	50.75	49.25
<b>Red MO 1:1</b>	20.80	79.20	3.81	52.21	47.79
<b>Red MO 1:2</b>	18.29	81.71	4.47	56.20	43.80
<b>MD</b>	6.58	93.42	14.20	62.19	37.81
<b>MO 5:1</b>	17.77	82.23	4.63	35.56	64.44
<b>MO 3:1</b>	16.33	83.67	5.12	42.07	57.93
<b>MO 1:1</b>	27.92	72.08	2.58	34.54	65.46
<b>MO 1:2</b>	22.98	77.02	3.35	16.86	83.14

Como se puede apreciar en la Tabla 6.6, la relación Ce/Cu en el catalizador bajo las mismas condiciones de reducción es similar, con una desviación máxima del 8 %.

En condiciones de reacción, la relación Ce/Cu varía entre valores de 14.20, cuando se somete el catalizador a condiciones de MD, y 2.58, en MO 1:1. Para las condiciones de reacción MO 5:1 y MO 3:1 el valor relativo Ce/Cu es muy similar (~5). Cabe señalar que el porcentaje de Cu está siempre por debajo del 27.6 %, obtenido por Fluorescencia de rayos X, lo que indica que la superficie se encuentra siempre enriquecida en Ce respecto al volumen.

Por otro lado, en condiciones de reacción no se observa una clara correlación entre valor Ce/Cu y el grado de reducción de las especies de Ce. En cambio, si se puede concluir que en condiciones de oxidación con O<sub>2</sub>, la ratio Ce/Cu, disminuye un 85% con respecto a la reducción, y en MD, aumenta un 75%. Por lo tanto, en atmósfera de oxígeno, el Cu segrega hacia la superficie del catalizador, mientras que, en atmósfera de hidrógeno, y más aún en metanol, la superficie está enriquecida en Ce.

### 6.3.3. Análisis de la fase gas (O1s y C1s) en condiciones de reacción

En la Figura 6.7 se han representado los espectros de fase gas de los niveles internos O1s (a) y C1s (b), adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 750$  y 500 eV, respectivamente, y sus correspondientes ajustes para los diferentes experimentos llevados a cabo. Los espectros de la fase gas se han normalizado por la intensidad en la línea base a altas energías de enlace, para poder comparar las áreas. Los espectros de la fase gas se adquirieron alejando la muestra del cono de entrada del analizador (nozzle). En la Tabla 6.7 se detallan las energías de enlace correspondientes a los reactivos y productos detectados y en la Tabla 6.8 se muestran los valores de área correspondientes a las componentes principales detectadas en la fase gas.

**Tabla 6.7.** Energías de enlace (BE, eV) correspondientes a los reactivos y productos extraídos del análisis de los espectros APXPS para los diferentes experimentos (mismos valores).

<b>O1s</b>	<b>MeOH</b>	<b>O<sub>2</sub> (I)</b>	<b>O<sub>2</sub> (II)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>
<b>BE (eV)</b>	534.75	539.10	540.20	535.60	536.90	538.30	535.25
<b>C1s</b>	<b>MeOH</b>	<b>O<sub>2</sub> (I)</b>	<b>O<sub>2</sub> (II)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>
<b>BE (eV)</b>	288.20	-	-	-	293.50	291.90	290.25

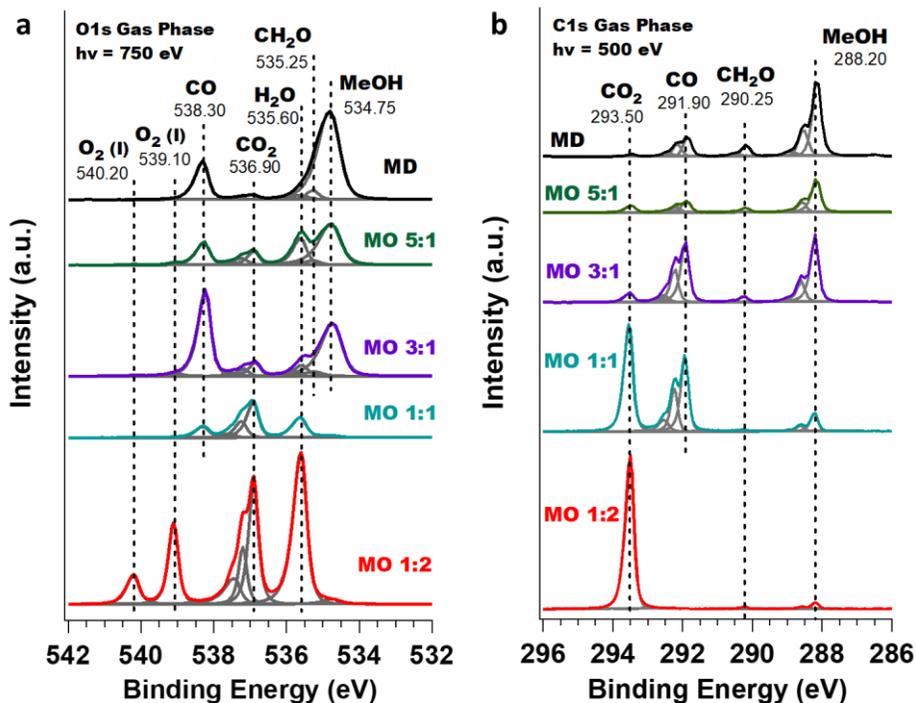
Como se puede apreciar en la Figura 6.7, en condiciones de reacción MD aparte de las componentes asignadas al reactivo, MeOH, se observa principalmente producción de CO, BE=538.3 eV y, en menor medida, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CH<sub>2</sub>O a BE=536.9, 535.6 y 535.25 eV, respectivamente [11]. En la región C1s se observa

igualmente la producción de CO BE=291.9 eV y en menor medida CO<sub>2</sub> (BE=293.5 eV), y CH<sub>2</sub>O (BE=290.25 eV) [11]. Cabe destacar que, en el ajuste de los espectros APXPS de la fase gas, algunos de los gases presentan varias componentes. Este hecho, está relacionado con los diferentes estados vibracionales de la molécula ajustada [19,20]. Por ejemplo, en el espectro O1s para la reacción MO 1:2, se observa como el CO<sub>2</sub> presenta varias componentes, asociadas a los modos normales de vibración de la molécula, entre ellos, tensión simétrica, asimétrica y de flexión. En el caso de las dos componentes asociadas al O<sub>2</sub>, que aparecen separadas ~1.10 eV, el desdoblamiento se debe a que el O<sub>2</sub> es una molécula paramagnética, por lo que se genera una, así llamada, interacción de intercambio entre los dos electrones con diferente spin y energía del nivel 2p, y el electrón del nivel 1s [21].

En condiciones MO 5:1 en la región del nivel O1s se observaron, además de los reactivos, componentes asociadas a H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>O, y en el nivel C1s a CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>O. En MO 3:1 se observa principalmente CO y componentes más débiles asociadas a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CH<sub>2</sub>O.

En MO 1:1 se generó principalmente H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO y en menor medida, CH<sub>2</sub>O. Nótese que, en este caso, prácticamente todo el metanol se está convirtiendo.

Para la mayor ratio de oxígeno, MO 1:2, se observa H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y una componente muy débil de CH<sub>2</sub>O. En cuanto a los reactivos, prácticamente no se observa MeOH lo que indica que todo el metanol se está convirtiendo. Así mismo, se observa que hay un exceso de oxígeno. Cabe destacar que en este último experimento la señal de CO (538.3 eV O1s y 291.9 eV C1s) no fue detectada.

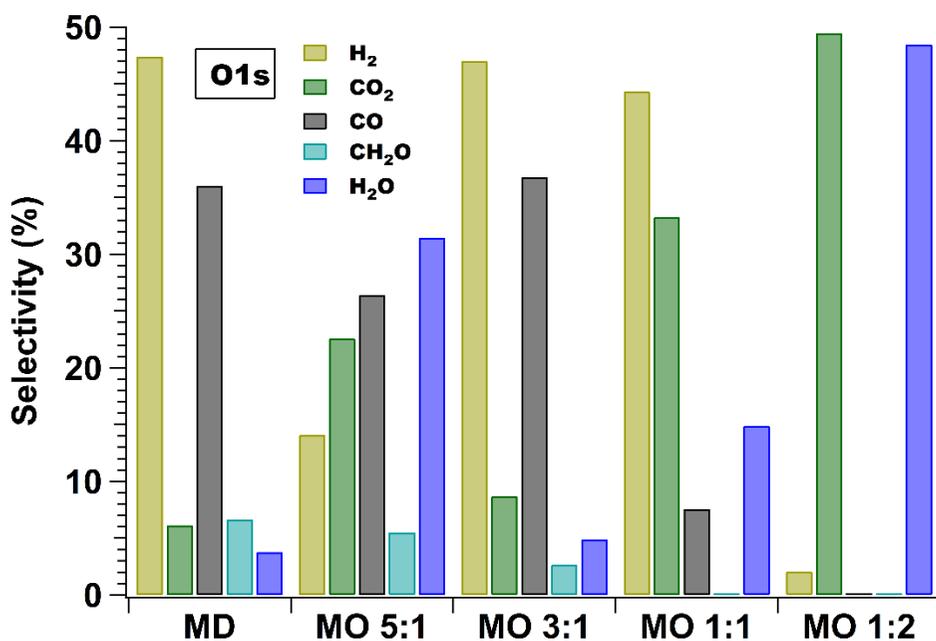


**Figura 6.7.** Espectros APXPS normalizados y ajuste de las componentes de la fase gas de los niveles (a) O1s y (b) C1s, adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 750$  y  $500 \text{ eV}$ , respectivamente, en condiciones de reacción (2h): MD (negro), MO 5:1 (verde), MO 3:1 (morado), MO 1:1 (cian) y MO 1:2 (rojo).

**Tabla 6.8.** Valores de área (normalizada) de las componentes ajustadas de los espectros APXPS de la fase gas de los niveles O1s y C1s.

O1s	MeOH	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O
MD	6029.46	177.66	289.28	1698.70	-	313.65
MO 5:1	2898.70	1203.44	862.92	1008.57	103.00	210.85
MO 3:1	3647.62	486.35	862.78	3650.97	162.03	261.70
MO 1:1	129.67	983.00	2197.81	500.57	20.82	-
MO 1:2	256.57	6873.10	7017.47	-	3920.31	-
C1s	MeOH	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO		
MD	3342.31	372,34	65.85	983.09		
MO 5:1	1448.16	167,30	255.39	591.13		
MO 3:1	2738.59	185,19	321.19	3119.59		
MO 1:1	672.09	51,56	3624.53	3699.19		
MO 1:2	224.82	64.91	4847.33	-		

A partir de las áreas obtenidas de la fase gas en el nivel O1s para cada producto, se ha estimado la selectividad a cada uno de ellos dividiendo entre el área total de la suma de productos. Cabe destacar que el H<sub>2</sub> no se observa en esta región así que se ha calculado a partir del área del resto de gases y teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones que están teniendo lugar. De esta manera, en la Figura 6.8 se muestra para cada reacción llevada a cabo, la selectividad a cada producto obtenido a 2 horas de reacción (cuando se adquirieron los espectros APXPS de la fase gas O1s), que se discutirá y se correlacionará con la evolución de los productos de reacción (RGA) más adelante.



**Figura 6.8.** Selectividades (%) hacia los diferentes productos: H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), CH<sub>2</sub>O (cian) y H<sub>2</sub>O (azul); calculadas a partir de los datos de áreas extraídas del espectro APXPS de la fase gas del nivel O1s en reacción (2 h) MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2.

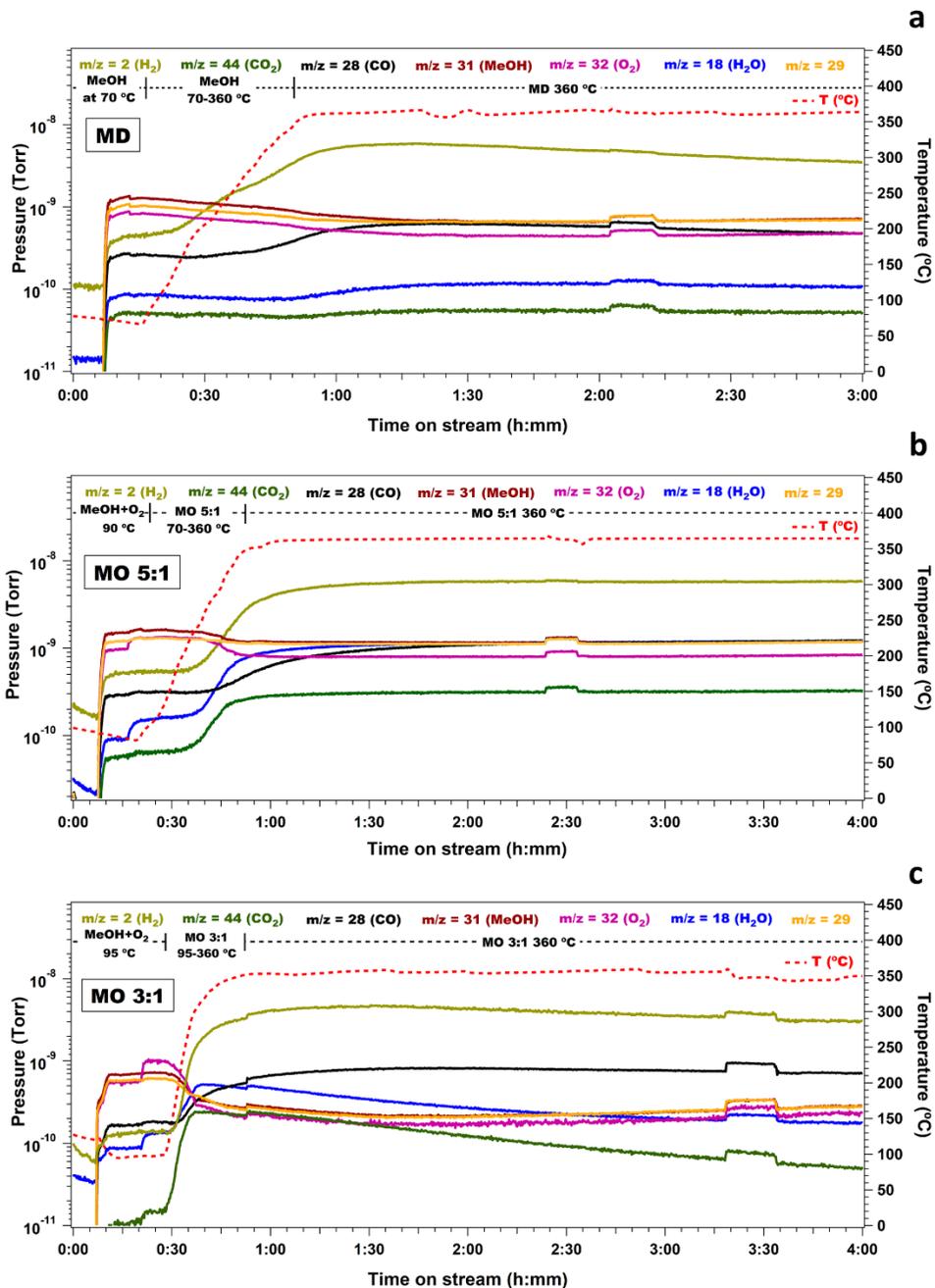
### 6.3.4. Análisis de los productos de reacción por espectrometría de masas

En la Figura 6.9 y 6.10 se muestran los espectros de masas adquiridos durante cada experimento de APXPS (escala del eje y, presión, logarítmica). En la Tabla 6.9 se muestran los valores de la relación de presión entre diferentes masas y la conversión de MeOH ( $X_{\text{MeOH}}$ ), a un tiempo concreto de reacción,  $t=0$ , 15min, 1h, 2h y 3h, siendo el tiempo 0 el momento en el que se alcanza la temperatura de reacción (360 °C). La conversión de MeOH ha sido calculada dividiendo lo consumido (valor de presión de la masa  $m/z=31$  inicial menos el valor de la masa  $m/z=31$  a cada tiempo de reacción a 360 °C) entre el MeOH inicial (valor de presión de la masa  $m/z=31$  tras dosificar los reactivos a 100 °C).

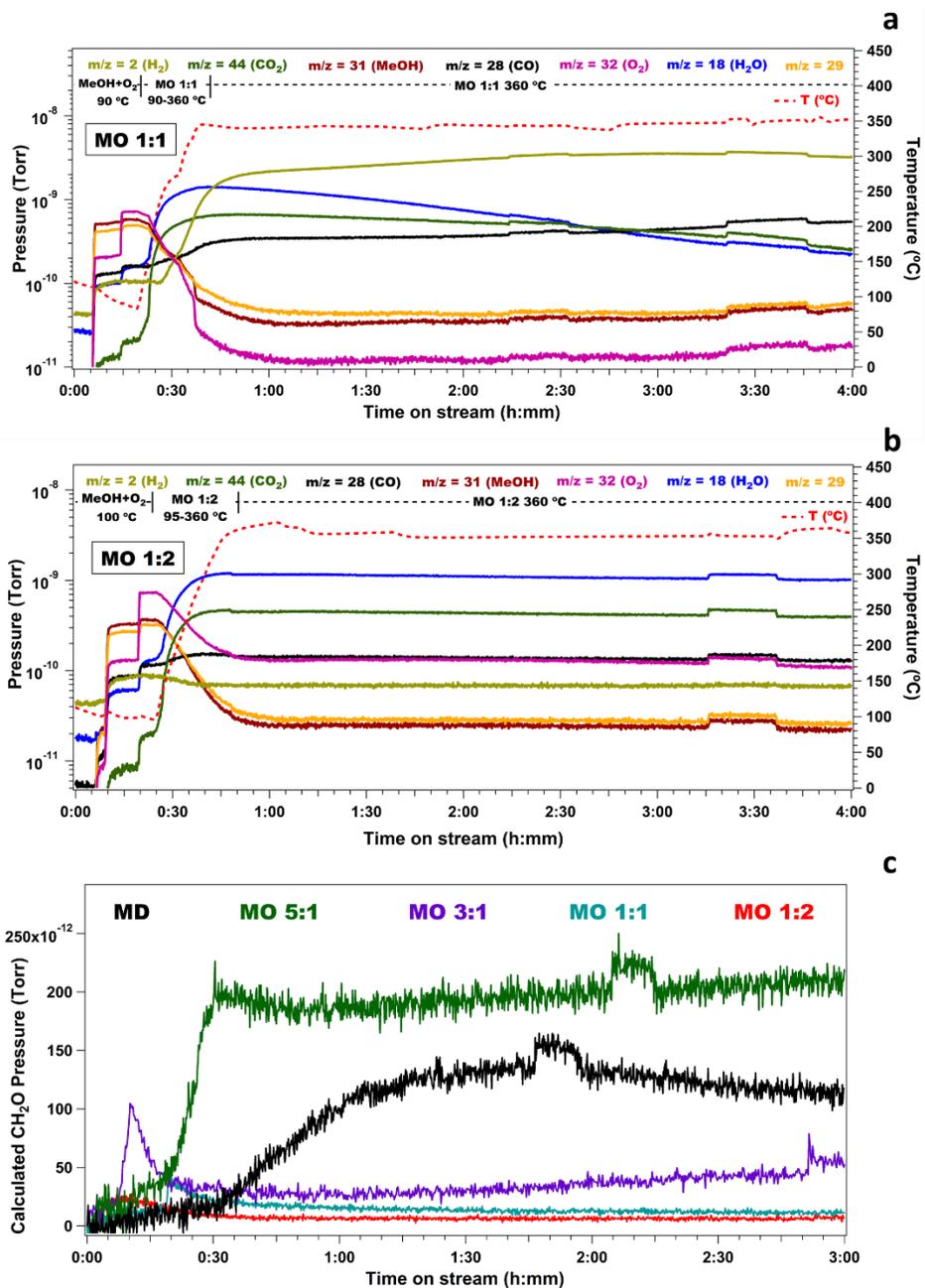
Se recuerdan de nuevo las reacciones que pueden tener lugar durante el transcurso de los experimentos para una mejor interpretación y lectura de los datos [1–4]:



Como se observa en la Figura 6.9a, en condiciones de MD a 360 °C prácticamente las únicas masas que aumentan (de manera notoria) con el transcurso de reacción son  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>) y  $m/z = 28$  (CO). Este resultado estaría en consonancia con lo observado en los espectros de la fase gas en APXPS, donde se detectó principalmente CO y en menor medida CH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Después de aproximadamente 100 minutos de reacción, la producción de H<sub>2</sub> y CO alcanza un máximo y comienza a disminuir.



**Figura 6.9.** Evolución de H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), MeOH (burdeos), O<sub>2</sub> (rosa) y H<sub>2</sub>O (azul) en condiciones de reacción (a) MD, (b) MO 5:1 y (c) MO 3:1 a 360 °C, adquiridos con un RGA acoplado a la segunda etapa del analizador de la estación APXPS (eje y, presión, escala logarítmica).



**Figura 6.10.** Evolución de H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), MeOH (burdeos), O<sub>2</sub> (rosa) y H<sub>2</sub>O (azul) en condiciones de reacción (a) MO 1:1 y (b) MO 1:2, adquiridos con un RGA acoplado a la segunda etapa del analizador de la estación APXPS (eje y, presión, escala logarítmica). (c) Evolución de la presión calculada de CH<sub>2</sub>O para los diferentes experimentos, donde el t=0 min es el tiempo en el que, una vez introducidos los reactivos, se sube a temperatura de reacción.

**Tabla 6.9.** Valores de presiones relativas de los productos (normalizadas a la presión de partida del MeOH) y conversión de MeOH ( $X_{\text{MeOH}}$ ) a diferentes tiempos de reacción (t=0 min, 15 min, 1h, 2h y 3h), donde t = 0 min es el momento en el que los reactivos alcanzan la temperatura de reacción (360 °C).

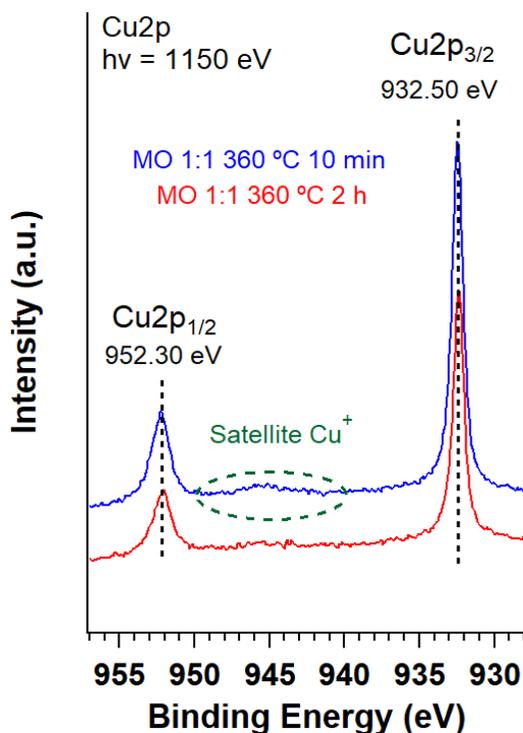
MD	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	$X_{\text{MeOH}}$ (%)
<b>t=0min</b>	3.808	0.067	0.393	0.037	0.041	37.67
<b>t=15min</b>	4.479	0.081	0.472	0.043	0.050	43.76
<b>t=1h</b>	3.752	0.092	0.447	0.042	0.105	48.60
<b>t=2h</b>	2.725	0.081	0.369	0.040	0.095	44.57
<b>t=3h</b>	2.510	0.086	0.346	0.040	0.089	42.19
MO 5:1	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	$X_{\text{MeOH}}$ (%)
<b>t=0min</b>	2.378	0.544	0.381	0.174	0.065	28.47
<b>t=15min</b>	3.051	0.625	0.503	0.183	0.117	28.88
<b>t=1h</b>	3.508	0.695	0.656	0.187	0.116	29.85
<b>t=2h</b>	3.444	0.710	0.705	0.195	0.116	29.41
<b>t=3h</b>	3.517	0.733	0.734	0.197	0.122	26.81
MO 3:1	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	$X_{\text{MeOH}}$ (%)
<b>t=0min</b>	5.377	0.694	0.887	0.330	0.042	60.53
<b>t=15min</b>	6.221	0.585	1.021	0.296	0.035	64.56
<b>t=1h</b>	6.200	0.395	1.144	0.176	0.043	69.92
<b>t=2h</b>	5.113	0.286	1.089	0.106	0.066	66.90
<b>t=3h</b>	4.326	0.249	0.980	0.071	0.060	60.58
MO 1:1	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	$X_{\text{MeOH}}$ (%)
<b>t=0min</b>	2.373	2.440	0.527	1.128	0.050	90.61
<b>t=15min</b>	3.643	2.244	0.594	1.133	0.032	94.04
<b>t=1h</b>	4.674	1.560	0.609	0.992	0.028	94.22
<b>t=2h</b>	5.946	0.774	0.712	0.786	0.018	93.69
<b>t=3h</b>	5.740	0.425	0.912	0.490	0.018	92.07
MO 1:2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	$X_{\text{MeOH}}$ (%)
<b>t=0min</b>	0.183	3.202	0.400	1.237	0.024	92.20
<b>t=15min</b>	0.187	3.220	0.404	1.266	0.023	93.10
<b>t=1h</b>	0.193	3.098	0.386	1.217	0.015	91.67
<b>t=2h</b>	0.190	2.884	0.375	1.155	0.015	93.56
<b>t=3h</b>	0.186	2.823	0.357	1.113	0.024	94.09

En la reacción llevada a cabo en condiciones de MO 5:1 (Figura 6.9b), se observa un aumento de las masas  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>),  $m/z = 28$  (CO),  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O) y  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>), lo que es consistente con los datos de la fase gas correspondiente en APXPS que presenta tres picos muy intensos asociados a H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>. Por otra parte, en la fase gas también se detectó CH<sub>2</sub>O. De hecho, en la Figura 6.10c, se ha representado la producción teórica de CH<sub>2</sub>O calculada a partir de los datos de espectrometría de masas y se aprecia que es con esta ratio de reactivos, 5:1, como más CH<sub>2</sub>O se produce.

En la Figura 6.9c se muestra la evolución de los productos de reacción MO 3:1. La masa  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>) aumenta de manera notoria hasta alcanzar un máximo. De igual manera ocurre con el CO. Por el contrario, las masas  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O) y  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>) alcanzan un máximo en pocos minutos y comienzan a disminuir, siguiendo un perfil muy parecido. En la fase gas se observó mayoritariamente CO y señales más débiles de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>O, coincidiendo con lo observado por espectrometría de masas. En la evolución de la producción de CH<sub>2</sub>O (Figura 6.10c) se observa un aumento al comienzo de la reacción estabilizándose a los 30 min de reacción.

En condiciones de reacción MO 1:1 (Figura 6.10a) se observó producción de  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>),  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O),  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>) y  $m/z = 28$  (CO). Inicialmente hay una mayor producción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y menor de producción de H<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> aumenta después de manera notoria hasta alcanzar su máximo a las 2h de reacción. El CO aumenta con el transcurso de la reacción. Ello coincide con los resultados previos de la fase gas en los cuales se observó CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO y una señal muy débil, apenas detectable, de CH<sub>2</sub>O. De hecho, si se observa la Figura 6.10c, se aprecia que apenas aumenta la señal de producción de CH<sub>2</sub>O. A partir de unos 100 minutos de reacción, el catalizador se desestabilizó. El MeOH aumenta aproximadamente un 20% hasta los 180 minutos. Hasta ese momento se produce principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y a partir del minuto 100, al aumentar el metanol aumentó la descomposición hacia CO, en consonancia con los resultados para la ratio 3:1. De acuerdo con estas observaciones, en el espectro del Cu2p,

inicialmente aparecen satélites correspondientes a Cu<sub>2</sub>O, mientras que más adelante el Cu se encuentra completamente reducido (ver Figura 6.11).



**Figura 6.11.** Espectros APXPS del nivel interno Cu<sub>2</sub>p adquiridos a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV en condiciones de MO 1:1 a 360 °C a diferentes tiempos: (i) 10 minutos y (ii) 2h.

En MO 1:2 (Figura 6.10b) aumentan de manera notoria las masas  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O) y  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>) estabilizándose con el transcurso de la reacción. Al contrario que para el resto de las ratios, en este caso no se aprecia aumento en las masas de H<sub>2</sub> y CO. Este comportamiento coincide con lo observado en la fase gas en la que solamente se detectaron principalmente H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. No se observó un aumento de la producción de CH<sub>2</sub>O (ver Figura 6.10c). Tanto el H<sub>2</sub>O como el CO<sub>2</sub> se mantienen estables a tiempo estacionario. Como se ha mostrado anteriormente, las especies de Cu que se observan en el espectro de Cu<sub>2</sub>p durante la reacción son especies Cu<sup>2+</sup>, que inhiben la producción de H<sub>2</sub> [23].

## 6.4. Estudios APXPS variando el pretratamiento del catalizador para la reacción MO 1:1

Se llevaron a cabo dos experimentos diferentes con el fin de estudiar el estado final del cobre y del cerio y de estudiar la selectividad de la reacción MO 1:1 partiendo de especies de cobre y cerio diferentes. En uno de los experimentos llamado MO 1:1 (mostrado en apartados anteriores), se llevó a cabo previamente un ciclo de oxidación-reducción en estas condiciones: (i) oxidación en 2.0 mbar de O<sub>2</sub> a 350°C (1 h) y (ii) reducción en 1.5 mbar de H<sub>2</sub> a 360 °C (1h 20 min); mientras que en el experimento llamado MO 1:1 DIF, se llevó a cabo previamente un ciclo de oxidación-reducción diferente en las siguientes condiciones: (i) oxidación en 1.8 mbar de O<sub>2</sub> a 180°C (4 h) y (ii) reducción en 2.0 mbar de H<sub>2</sub> a 180 °C (1h) y a 350 °C (1 h). A continuación, se detallan los resultados obtenidos para los diferentes experimentos del análisis de los niveles Cu2p, CuLVV, Ce3d, cuantificación relativa Ce/Cu, O1s y C1s de la fase gas, y la evolución de los productos de reacción.

### 6.4.1. Estado de oxidación del Cu y del Ce en reducción y reacción

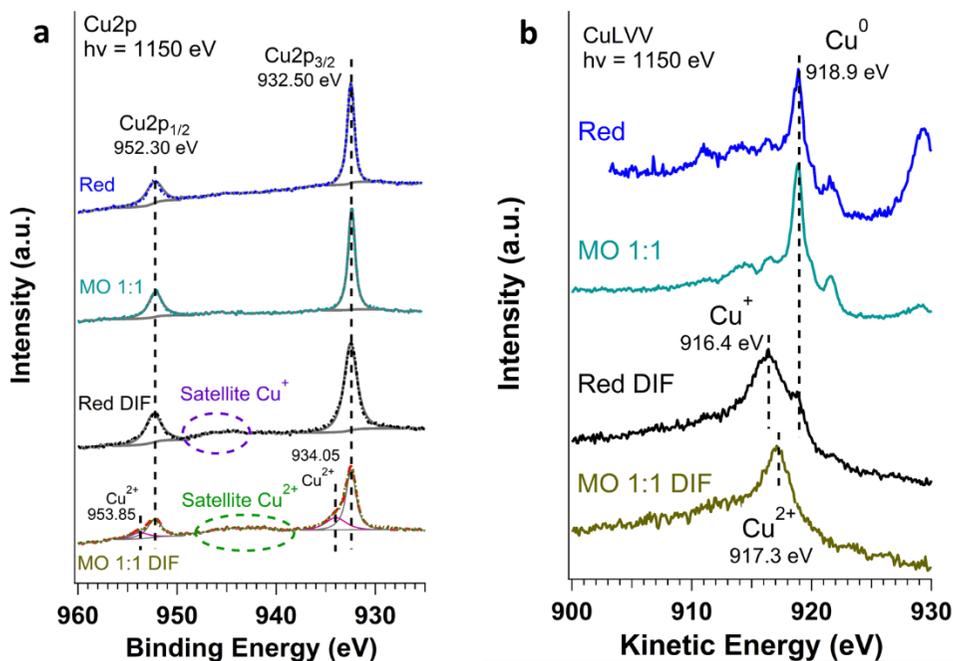
#### 6.4.1.1. Análisis de los niveles Cu2p y Auger CuLVV

En la Figura 6.12a se han representado los espectros APXPS y su correspondiente ajuste del catalizador CeCu en las diferentes condiciones, reducción, reducción modificada (Red DIF), MO 1:1 y MO 1:1 partiendo del pretratamiento modificado (MO 1:1 DIF). En la Figura 6.12b se muestran los espectros auger CuLVV.

Como se puede observar tanto en el pretratamiento normal como en el modificado, la región de Cu2p presenta dos componentes, del doblete Cu2p<sub>3/2</sub>-Cu2p<sub>1/2</sub>, a 932.50 eV-952.30 eV (+19.80 eV). Además, en la reducción modificada (Red DIF) se puede observar la contribución de un satélite de intensidad débil entre 946-940 eV, asociado a especies Cu<sup>+</sup> [22]. De hecho, en la región CuLVV (Figura 6.12b) se observa un único pico principal en la reducción normal situado a una KE

de 918.9 eV mientras que, cuando se modifica el pretratamiento aparece una componente adicional a 916.4 eV, asociada a especies Cu<sup>+</sup> [17]. Es decir, en el primer experimento se partió de un catalizador con especies de cobre metálico, mientras que en el experimento modificado se parte de especies Cu<sup>0</sup> y Cu<sup>+</sup>.

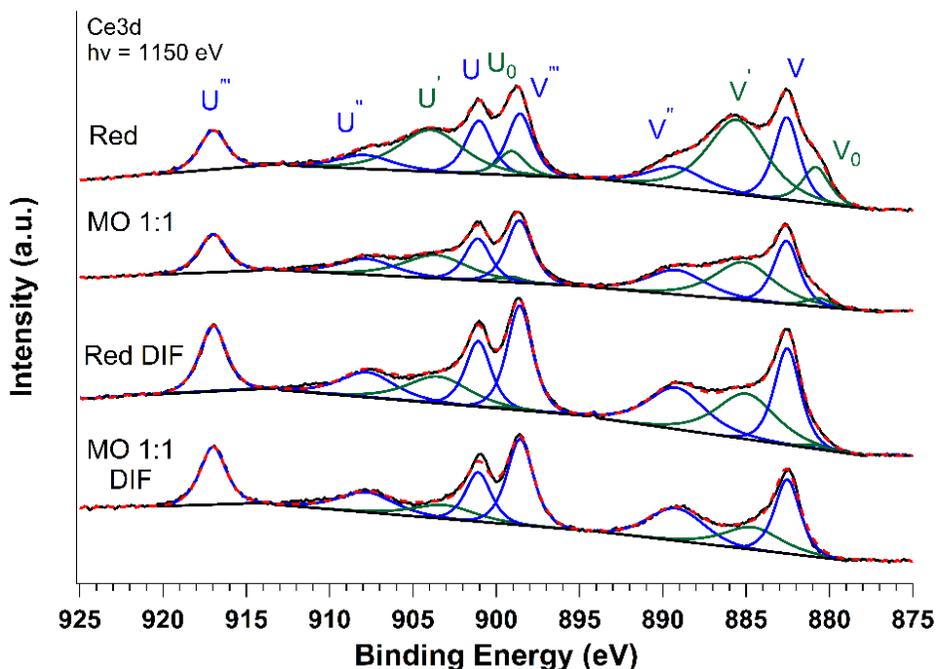
En condiciones de reacción MO 1:1, ni el valor de BE de la componente Cu2p<sub>3/2</sub> ni el valor del pico principal de la región Auger CuLVV sufren ninguna modificación CuLVV (ver Figura 6.12). Por el contrario, en el experimento de reacción habiendo modificado el pretratamiento (MO 1:1 DIF), se observa la aparición de dos componentes adicionales del doblete Cu2p<sub>3/2</sub>-Cu2p<sub>1/2</sub> a 934.05 y 953.85 eV, asociadas a Cu<sup>2+</sup>, y la aparición de un satélite entre 947eV y 940 eV, característico de especies Cu<sup>2+</sup> [15,16]. Además, la presencia de estas especies ha sido confirmada por el espectro CuLVV, en el cual se observa que el pico principal aparece a una KE de 917.3 eV, valor asociado a especies Cu<sup>2+</sup> [17].



**Figura 6.12.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los niveles Cu2p (a) y CuLVV (b) en condiciones de reducción (azul), reducción modificada (negro) y condiciones de reacción MO 1:1 (cian) y MO 1:1 DIF (caqui) a 360 °C.

6.4.1.2. Análisis del nivel Ce3d

En la Figura 6.13 se han representado los espectros de la región de Ce3d tanto en reducción como en condiciones de MO 1:1 partiendo de un ciclo de oxidación-reducción normal y modificado (DIF) adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV.



**Figura 6.13.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV y ajuste de las componentes del nivel Ce3d bajo condiciones de reducción (arriba), MO 1:1, reducción modificada (Red DIF) y en condiciones de reacción MO 1:1 DIF (abajo). Las componentes asociadas a Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>, V', U<sub>0</sub> y U') están representadas en verde y las asociadas a Ce<sup>4+</sup> (V, V'', V''', U, U'' y U''') en azul.

Si se compara el Ce tras el ciclo de oxidación-reducción normal y modificado, se aprecia como las componentes de Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>-U<sub>0</sub> y V'-U') disminuyen en el modificado (52.21 vs 27.09% Ce<sup>3+</sup>) y por consiguiente, las componentes de Ce<sup>4+</sup> aumentan (47.79 vs 72.91% Ce<sup>4+</sup>), es decir, se parte de un catalizador con especies de cerio más oxidado en el experimento modificado. En condiciones de reacción, si se comparan ambos experimentos, se observa como el experimento

con el pretratamiento modificado (MO 1:1 DIF) presenta una disminución de las especies de Ce<sup>3+</sup> (34.54 vs 17.96% Ce<sup>3+</sup>) y por consiguiente, un aumento de las componentes de Ce<sup>4+</sup> (65.46 vs 82.04% Ce<sup>4+</sup>) en comparación con el experimento MO 1:1. Además, en el espectro de MO 1:1 DIF no se han observado las componentes del doblete V<sub>0</sub>-U<sub>0</sub>, asociadas a Ce<sup>3+</sup>.

### 6.4.2. Cuantificación relativa de Cu y Ce

Los valores obtenidos de la cuantificación relativa Ce/Cu se muestran en la Tabla 6.10. Los valores obtenidos de Ce/Cu tras el proceso de reducción son distintos para cada experimento (reducción normal vs modificada), disminuyendo la relación Ce/Cu en el experimento modificado (Red DIF). Si se compara el valor de Ce/Cu en la reacción MO 1:1 con MO 1:1 DIF se observa una disminución de 2.58 a 1.72. Este descenso podría estar relacionado con el mayor grado de oxidación del catalizador, ya que en reacción MO 1:1 DIF las especies de cerio y cobre se encontraban más oxidadas, aunque como se ha visto en el apartado 6.3.2 no se observa una correlación clara en todas las condiciones de reacción entre la ratio Ce/Cu y el grado de oxidación del cerio.

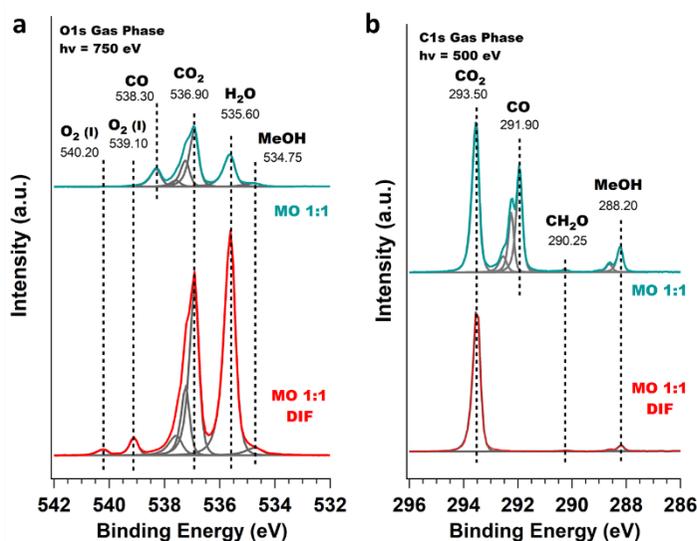
**Tabla 6.10.** Concentración atómica de Cu y Ce en el catalizador CeCu en los experimentos MO 1:1 y MO 1:1 DIF, relación Cu/Ce y porcentaje de especies Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>.

Proceso	% at. Cu	% at. Ce	Ce/Cu	% Ce <sup>3+</sup>	% Ce <sup>4+</sup>
<b>Red</b>	10.80	89.20	8.26	52.21	47.79
<b>MO 1:1</b>	27.92	72.08	2.58	34.54	65.46
<b>Red DIF</b>	24.77	75.23	3.04	27.09	72.91
<b>MO 1:1 DIF</b>	36.73	63.27	1.72	17.96	82.04

### 6.4.3. Análisis de la fase gas (O1s y C1s) en condiciones de reacción

En el espectro de la fase gas normalizado del nivel interno O1s (Figura 6.14a) del experimento MO 1:1 se observan tres picos bien definidos asociados a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO y tres componentes muy débiles asociadas a MeOH y O<sub>2</sub>. En el experimento MO 1:1 DIF se observan principalmente picos asociados a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O

y tres componentes débiles asociadas a O<sub>2</sub> y MeOH, no observándose CO en reacción. En el nivel C1s de la fase gas (Figura 6.14b) de MO 1:1 se observan tres picos principales asociados a CO<sub>2</sub>, CO y MeOH y una componente muy débil asociada a CH<sub>2</sub>O, mientras que en MO 1:1 DIF se observa un único pico principal (CO<sub>2</sub>) y dos señales extremadamente débiles (MeOH y CH<sub>2</sub>O), no observándose CO.

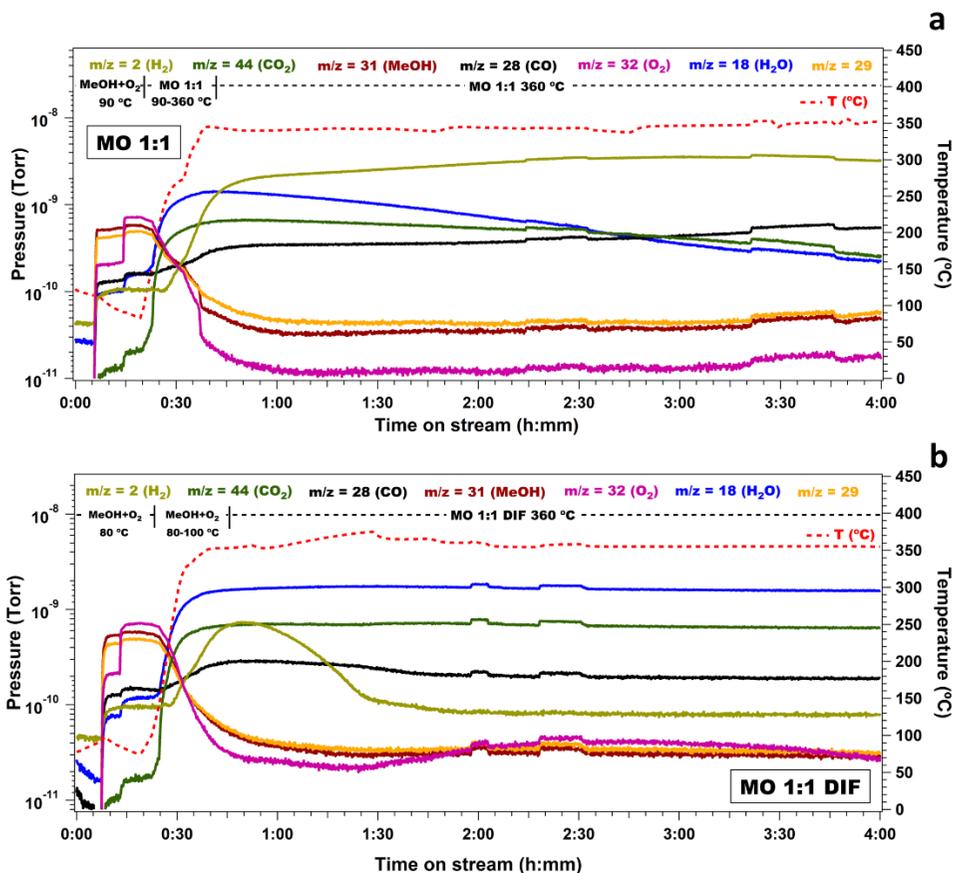


**Figura 6.14.** Espectros APXPS normalizados y ajuste de las componentes de la fase gas de los niveles (a) O1s y (b) C1s, adquiridas con una energía de fotón incidente  $h\nu = 750$  y  $500$  eV, respectivamente, en condiciones de reacción (2h) MO 1:1 (rojo) y MO 1:1 DIF (azul).

#### 6.4.4. Análisis de los productos de reacción por espectrometría de masas

La evolución de los productos de reacción para ambos experimentos se ha representado en la Figura 6.15 y en la Tabla 6.11 se muestran los valores de presiones de cada producto normalizadas por la presión inicial de MeOH. En condiciones de reacción MO 1:1 (Figura 6.15a) se observó producción de  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>),  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O),  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>) y  $m/z = 28$  (CO). Inicialmente hay una mayor producción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y menor de producción de H<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> aumenta después de manera notoria hasta alcanzar su máximo a las 2h de reacción. El CO aumenta

con el transcurso de la reacción. En el experimento MO 1:1 DIF (Figura 6.15b), se observa un aumento inicial de las masas  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O) y 44 (CO<sub>2</sub>), permaneciendo estables con el transcurso de la reacción (ver valores Tabla 6.11). Las masas  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>) y 28 (CO) alcanzan su máximo al comienzo de la reacción y van disminuyendo drásticamente. Este hecho podría indicar que al comienzo de la reacción se ven favorecidas tanto la descomposición de MeOH, generando H<sub>2</sub> y CO, como la oxidación total de MeOH, dando lugar a H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.



**Figura 6.15.** Evolución de H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), MeOH (burdeos), O<sub>2</sub> (rosa) y H<sub>2</sub>O (azul) en condiciones de reacción (a) MO 1:1 y (b) MO 1:1 DIF a 360 °C adquiridos con un RGA acoplado a la segunda etapa del analizador de la estación APXPS (eje y, presión, escala logarítmica).

**Tabla 6.11.** Valores de presiones relativas (normalizadas a la presión de MeOH inicial) a diferentes tiempos de reacción (t=0 min, 15 min, 1h, 2h y 3h), donde t = 0 min es el momento en el que los reactivos alcanzan la temperatura de reacción (360 °C).

MO 1:1	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	X <sub>MeOH</sub> (%)
t=0min	2.373	2.440	0.527	1.128	0.050	90.61
t=15min	3.643	2.244	0.594	1.133	0.032	94.04
t=1h	4.674	1.560	0.609	0.992	0.028	94.22
t=2h	5.946	0.774	0.712	0.786	0.018	93.69
t=3h	5.740	0.425	0.912	0.490	0.018	92.07
MO 1:2	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	X <sub>MeOH</sub> (%)
t=0min	0.993	2.691	0.458	1.148	0.023	89.39
t=15min	1.121	2.882	0.494	1.210	0.018	93.37
t=1h	0.163	2.981	0.368	1.234	0.017	94.57
t=2h	0.138	2.784	0.333	1.146	0.016	94.71
t=3h	0.134	2.707	0.325	1.100	0.014	94.92

## 6.5. Discusión

Los resultados del estudio de la oxidación y descomposición de metanol con nuestro catalizador de CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2-x</sub> variando la ratio de reactivos presentan diferencias remarcables con respecto a la misma reacción usando catalizadores solo de Cu [3,11]. En particular, con nuestro catalizador, una de las rutas principales de reacción es la descomposición a CO, que está presente para todas las condiciones de reacción, excepto para MeOH:O<sub>2</sub>=1:2. En contraste, dicha ruta está prácticamente ausente para catalizadores de Cu [3], en los que además se observa una mayor selectividad hacia formaldehído para todas las ratios de reactivos.

La distribución de productos durante la oxidación de metanol proporciona información sobre la naturaleza de los centros activos, porque mientras que los sitios redox deshidrogenan el metanol oxidativamente, para dar formaldehído, los sitios básicos producen CO<sub>2</sub> y los sitios con acidez Lewis y Brønsted originan deshidratación de especies de carbono oxidadas, para dar dimetil éter [8]. De

acuerdo con Badlani y Wachs [8], la mayoría de los óxidos de metales en volumen, entre ellos el CeO<sub>2</sub> y el CuO<sub>2</sub>, producen principalmente productos redox en oxidación de metanol, es decir formaldehído, metanoato de metilo y dimetoximetano.

Sin embargo, estudios posteriores presentan un escenario más complejo para la distribución de productos en la oxidación de metanol en CeO<sub>2</sub>. Como se ha mencionado anteriormente, Mullins propone que la oxidación de metanol en atmósfera MeOH:O=1:2 a presiones por encima de unos 0.1 mbar, procedería principalmente por la ruta del CO<sub>2</sub> y del CO, dada la presencia de formato como intermedio de reacción [10].

En cuanto al mecanismo de descomposición y oxidación del metanol en Cu, los primeros estudios por TPD indicaban que los principales productos de la reacción eran el hidrógeno y el formaldehído [7], y de ello se dedujo que la reacción procedía por adsorción disociativa del metanol en forma de metoxi e hidrógeno. Sin embargo, estudios posteriores por medio de XPS y de espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS) concluyeron que el metoxi se puede oxidar a formato, especialmente en Cu policristalino [5]. Más recientemente, la reacción se ha estudiado mediante APXPS para diferentes temperaturas y ratios de reactivos. Investigando diferentes ratios a P=0.6 mbar y T=400 °C, se concluye que la selectividad para formaldehído es máxima para la ratio MeOH:O<sub>2</sub>=3:1 [3]. Para P=0.1 mbar y ratio MeOH:O<sub>2</sub>=3:1 se han determinado tres rangos de temperatura que presentan diferentes mecanismos de reacción y distribución de productos: entre RT y 150 °C, la superficie se encuentra bloqueada por la adsorción de grupos metoxi y formato y la reacción no tiene lugar. Entre 150 y 200 °C se produce formaldehído e H<sub>2</sub> por deshidrogenación oxidativa de los grupos metoxi, y en menor proporción H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> por oxidación total. Entre 250 y 400 °C se produce formaldehído, y en menor medida H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> por oxidación total y parcial de metanol. La selectividad hacia formaldehído varía entre un 65 y un 80% [11].

Nuestro análisis directo de los productos de reacción por medio de APXPS de la fase gas y por espectrometría de masas, en el catalizador CeCu, muestra que, a P=2 mbar y T=360 °C, los productos de reacción mayoritarios para ratio **MeOH:O<sub>2</sub>=1:2** son el H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub>, lo cual coincide con las predicciones de Mullins para CeO<sub>2</sub> (100). El cerio se oxida en condiciones de reacción, aunque sin llegar a una oxidación completa, como observó Mullins a una presión menor. La producción de formaldehído es residual, lo que podría indicar que es el óxido de cerio, y no el Cu, el que define la actividad del catalizador en estas condiciones, aunque hay que tener en cuenta también que la concentración de Cu en superficie era de un 22% y que la producción de formaldehído en Cu es menor para ratio 1:2, observándose también para el Cu un máximo de producción de CO<sub>2</sub> para esta ratio. Cabe señalar también que, en estas condiciones de reacción, el Cu en superficie se encontraba oxidado (Cu<sup>2+</sup>) y en catalizadores de Cu soportados en óxido de Zn la presencia de Cu<sup>2+</sup> se ha asociado con la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [23], así que en este caso tanto los centros activos en el Ce como en el Cu pueden estar contribuyendo a la generación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

En la Figura 6.10a se observa que para una menor ratio de oxígeno, **MeOH:O<sub>2</sub>=1:1**, se obtuvo una menor selectividad hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que para la ratio 2:1, y mayor producción de CO y H<sub>2</sub>, lo que es consistente con la menor disponibilidad de O<sub>2</sub>. Como se ha comentado anteriormente, en los datos de espectrometría de masas se aprecia que a medida que transcurre la reacción, la oxidación parcial va disminuyendo y va aumentando la oxidación total. Los espectros de APXPS para el Cu2p al principio de la reacción muestran la presencia de Cu<sup>+</sup>, que podría estar favoreciendo la oxidación parcial.

En comparación con la ratio 1:1, para la ratio **MeOH:O<sub>2</sub>=3:1** cae notablemente la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y aumenta la producción de CH<sub>2</sub>O. Es decir, se favorece la oxidación parcial hacia formaldehído. En catalizadores de Cu puro en condiciones de reacción similares, se observó también un aumento significativo al pasar de condiciones 1:1 a 3:1 [3]. Tras aproximadamente 100 minutos de reacción, la producción de H<sub>2</sub> alcanza un máximo y después empieza

a decaer, tal y como se aprecia en la Figura 6.9c. Al mismo tiempo se observa una ligera subida del H<sub>2</sub>O y de la masa 31 (formaldehído+metanol), mientras que la producción de CO se mantiene constante. El metanol y el oxígeno aumentan de forma paralela. Todo ello indica que, además de un ligero aumento hacia la ruta de oxidación parcial hacia metanol, se está produciendo una disminución gradual en la actividad del catalizador. Kaichev y col. [24] observaron que para Pd(111) la descomposición de metanol también tiene lugar, incluso en presencia de O<sub>2</sub>, ratio MeOH:O<sub>2</sub>= 2:1, P=0.03mbar . Para Pd, la descomposición procede a través de dos rutas que compiten entre sí, una rápida, la deshidrogenación a CO y H<sub>2</sub> y otra más lenta, vía escisión de los enlaces C-O en los grupos metoxi, en la cual se generan especies CH<sub>x</sub> que se deshidrogenan a carbono produciendo H<sub>2</sub>, el cual después se oxida a H<sub>2</sub>O. El carbono llega a reaccionar con el Pd formando especies PdC<sub>x</sub>. Para temperaturas por encima de los 175 °C, esas especies de carbono resultantes son muy reactivas con oxígeno, dando lugar a CO que se oxida parcialmente a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, a temperaturas más bajas, el carbono se puede ir acumulando, llegando a desactivar parcial o totalmente el catalizador.

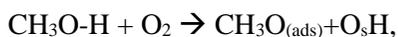
Es posible que, en nuestras condiciones de reacción, a P=2mbar, la generación de especies de carbono por escisión de enlaces C-O sea suficientemente rápida como para producir acumulación de carbono y ocasionar una disminución gradual de la actividad del catalizador.

Al contrario que para la ratio 3:1, para la ratio **MeOH:O<sub>2</sub>=5:1**, las presiones parciales de productos y reactivos estuvieron básicamente estables en el tiempo. Para esta ratio se obtuvo la mayor producción de CH<sub>2</sub>O de todos los experimentos de oxidación de metanol, de lo que se deduce que esas condiciones favorecen la producción de intermedios metoxi. Además, comparado con las condiciones 3:1, hay también mayor selectividad a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y menor a CO. De todo ello que se infiere que hay, o bien menor descomposición de metanol, o menor acumulación de especies CH<sub>x</sub> al reaccionar éstas en mayor medida con el oxígeno, y por tanto el catalizador está muy estable.

Cabe señalar que, tal y como se observa en la Figura 10.c, la ratio máxima para máxima producción de CH<sub>2</sub>O está desplazada con respecto a la determinada para un catalizador de Cu puro. Mientras que en un catalizador modelo de Cu la máxima producción de formaldehído se obtiene para una ratio MO 3:1 [3], en nuestro catalizador de CuO<sub>x</sub>CeO<sub>2-x</sub>, la máxima producción de formaldehído ocurre para una ratio MO 5:1. Hay que tener en cuenta que en nuestro catalizador, probablemente tanto los centros activos del cerio como los del cobre contribuyen a la reacción.

En cuanto a los resultados del experimento de **descomposición de metanol**, la selectividad hacia formaldehído es incluso un poco mayor que para MeOH:O<sub>2</sub>=5:1 (ver Figura 6.8). Comparado con esas condiciones, se observa además una selectividad mucho más baja hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y mayor hacia CO. Además, en los datos de espectrometría de masas se aprecia que el catalizador no es estable y la producción de hidrógeno alcanza un máximo después de 60 minutos de reacción y después decae gradualmente hasta aproximadamente un 50% en los siguientes 120 minutos, lo que indica que se está produciendo una desactivación progresiva del catalizador, al igual que se observó en condiciones 3:1.

Siokou y Nix investigaron por XPS, TPD y FT-RAIRS, la adsorción de metanol en láminas delgadas de CeO<sub>x</sub> de diferentes espesores crecidas sobre Cu(111) [25]. Concluyen que a RT el metanol se adsorbe disociativamente, en forma de especies metoxi, tras el clivaje del enlace del grupo hidroxilo, proceso que ya se ha mencionado anteriormente puesto que ocurre también para el Cu:



Donde O<sub>s</sub> es un ion de oxígeno en superficie.

Comprobaron que los grupos metoxi son estables en las terrazas (111) hasta unos 280 °C, y a partir de 310 °C se descomponen originando predominantemente H<sub>2</sub> y CO, y algo de formaldehído y agua. Por lo tanto, la distribución de productos obtenida en ese sistema modelo coincide con la obtenida

en nuestro experimento de descomposición de metanol con el catalizador real, mediante técnicas in-situ. Sin embargo, la desactivación progresiva de nuestro catalizador para tiempos largos de reacción podría indicar que, en nuestras condiciones experimentales, también se estaría produciendo descomposición de los grupos metoxi por escisión del enlace C-O, originándose especies CH<sub>x</sub> que bloquean los centros activos del catalizador. La razón por la cual esta desactivación sólo se observa en condiciones de MD y MO 3:1, y no se observa en condiciones 5:1, que se podrían considerar intermedias entre las otras dos, no está clara y seguramente serán necesarios experimentos adicionales para aclararlo.

Es interesante mencionar que, basándose en la distribución de productos obtenida mediante TPD y en los datos de espectroscopía de infrarrojo, Sikou y Nix proponen que, si el cerio está suficientemente oxidado, incluso a RT algunos de los grupos metoxi podrían oxidarse a formato, lo que ocurre en mayor medida en sitios con baja coordinación, alrededor de las islas de óxido de cerio sobre Cu. Observan además que los grupos metoxi adsorbidos alrededor de las islas de óxido de cerio se descomponen a una temperatura unos 25 °C menor que en las terrazas. En nuestro catalizador de Cu disperso en Cerio cabe esperar una densidad mayor de interfases Ce-Cu, lo que favorecería la generación de grupos formato, lo que explica la baja selectividad hacia formaldehído.

En cuanto al efecto de las especies de Cu en la reacción de descomposición de metanol, Eren y col. [26] estudiaron la adsorción de metanol sobre Cu(100) por APXPS y HP-STM (microscopía de efecto túnel a alta presión) y encontraron que a RT, para presiones mayores de 0.013 mbar, la superficie de Cu está saturada con unas 0.65 monocapas de metoxi, y también hay una contribución no despreciable de formato, que atribuyen a la reacción del metoxi con impurezas de agua. Observaron también que, si se pasiva la superficie de Cu con oxígeno antes de dosificar metanol, el metanol no se adsorbe, mientras que, para recubrimientos por debajo de la monocapa, el oxígeno adsorbido favorece la adsorción disociativa de metanol. En esos experimentos, no se investigó directamente la descomposición de metanol y la formación de productos a temperaturas por encima de RT, pero en

un trabajo más reciente, Eren y col. determinan por APXPS que a para una presión de metanol de 1 mbar, a 200 °C ya no hay intermedios de reacción adsorbidos en la superficie de Cu, por lo tanto, la temperatura de descomposición del metanol en Cu para una presión similar a la utilizada en nuestro experimento es <200 °C [27].

En cambio, en ese mismo trabajo sí que observaron la presencia de metoxi y formato a T=200°C, P=0.15 mbar en condiciones de oxidación de metanol para ratios MeOH:O<sub>2</sub>=10:1, 10:3 y 1:1 y además obtenían más formato para mayor ratio de O<sub>2</sub>. El formato es estable a temperatura ambiente en Cu, pero para T>100 °C se descompone dando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> [5].

En cuanto al estado de oxidación del Cu en presencia de metanol, Eren y col. [27] monitorizaron el borde de absorción del CuL<sub>3</sub> y concluyeron que la superficie del Cu permanecía metálica para las ratios MeOH:O<sub>2</sub>=10:1, 10:3 y 1:1 y por tanto es razonable deducir que también lo esté en presencia de metanol puro.

Como demuestran nuestros espectros de Cu2p y CuLVV, en nuestro catalizador el Cu en superficie también se mantiene en estado completamente metálico para ratios MeOH:O<sub>2</sub>=5:1 y 3:1, mientras que para ratio 1:1 el Cu aparecía ligeramente oxidado al comienzo de la reacción, y en condiciones 1:2 se encontraba mayormente oxidado. En cambio, el cerio sí que se oxida ligeramente durante la reacción, salvo en condiciones de MD.

Es bien sabido que el estado de oxidación del Cerio, y por tanto la concentración de vacantes de oxígeno, son determinantes para su reactividad [28–32]. Como se ha mencionado anteriormente los sitios de vacantes de oxígeno son los centros activos para la adsorción disociativa de metanol en CeO<sub>2</sub>. En CeO<sub>2</sub>(111) se ha observado que es necesario un cierto grado de reducción para que el metanol pueda adsorberse y reaccionar.

En nuestros experimentos hechos con el mismo pretratamiento, inicialmente, tras el pretratamiento, el catalizador presentaba un porcentaje de Ce<sup>3+</sup> de entorno al 52%. En condiciones de MD, el cerio pierde oxígeno y se reduce

hasta un 62%, lo que es coherente con la generación de formaldehído en esas condiciones. En cambio, en el resto de condiciones de reacción el cerio en superficie se oxida, en porcentajes que varían del 42 al 16%. En general, el grado de oxidación del cerio se correlaciona con la ratio de oxígeno en la alimentación, salvo para condiciones 3:1 en las que no se sigue la tendencia y el cerio aparece más reducido de lo que correspondería, lo que podría estar relacionado con la desactivación parcial del catalizador en esas condiciones puesto que las especies de carbono acumuladas podrían estar reaccionando con el carbono de la superficie.

En todos los experimentos, el porcentaje de Ce<sup>3+</sup> se mantuvo estable durante la reacción, como demostraron los espectros de Ce3d tomados en diferentes tiempos.

En la sección 6.4.1 se reportan los resultados del experimento de oxidación en condiciones MO1:1 con un pretratamiento modificado, con el objetivo de partir de metales menos reducidos. Se observa como el estado de oxidación inicial del cerio y del cobre (27% de Ce<sup>3+</sup> y con Cu<sup>2+</sup> en lugar de Cu<sup>0</sup>) tiene un marcado impacto en la selectividad del catalizador. Sería interesante también variar las condiciones iniciales para el experimento en condiciones ricas en metanol.

Como se ha mencionado en la introducción, estudios anteriores de APXPS y NEXAFS han reportado la producción de formaldehído en oxidación parcial de metanol en catalizadores de Cu [3]. Esos trabajos determinaron que el centro activo para la producción de formaldehído son óxidos de Cu localizados bajo la superficie que se forman en condiciones de reacción. Uno de los objetivos de nuestro estudio es tratar de determinar el posible efecto de las intercaras Ce-Cu en la formación de oxígeno subsuperficie en el Cu. Pero el análisis del nivel O1s se complica en nuestro sistema debido a la presencia del óxido de Cerio. En particular el óxido de cerio presenta dos componentes a BE=529.8 eV y BE=531.9 eV que solapan en energía con las componentes atribuidas respectivamente a óxidos subsuperficiales, óxidos de Cu, intermedios de reacción y grupos OH u otros óxidos de impurezas residuales [14,26,27]. El solape de componentes de oxígeno procedente del Cerio

y del Cu hace conveniente la investigación de este punto mediante el catalizador inverso modelo que también hemos estudiado, en el que es posible variar el recubrimiento de óxido de cerio y por tanto su contribución al nivel O1s. El análisis de dichos datos está en progreso.

Por último, los resultados de la sección 6.3.2, muestran un claro efecto de redistribución de los metales en nuestro catalizador en función de la atmósfera de trabajo a temperatura de reacción, con el cobre segregándose a la superficie en atmósfera oxidante y hacia el volumen en atmósfera reductora.

Este hecho está íntimamente relacionado con la llamada interacción fuerte entre el soporte y el metal (SMSI). Este efecto en el CeO<sub>2</sub> no ha sido muy estudiado, aunque Matte y col. [33] han reportado este efecto en catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>, no observándolo en catalizadores Cu/CeO<sub>2</sub> (20 wt% Cu). Figueiredo y col. [18] sí que lo reportaron en catalizadores basados en Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>/CeO<sub>2</sub> (0<x<1) a altas concentraciones de Cu (60% Cu-40% Ni, 20 wt% CuNi/CeO<sub>2</sub>). Además, confirman que existe una fuerte evidencia para elucidar la naturaleza del efecto SMSI que ocurre a través de la interacción del estado inicial Ce3d<sup>10</sup>O2p<sup>6</sup>Ce4f<sup>1</sup> con los átomos vecinos de cobre. Este estado inicial está asociado, como se ha mencionado anteriormente, al doblete V'-U' (especies Ce<sup>3+</sup>). Este efecto SMSI, observado cuanto más reductora es la atmósfera de trabajo, genera vacantes de O<sub>2</sub> ya que el Ce también se reduce y además encapsula al metal, pudiendo cubrir las nanopartículas de cobre con grupos funcionales que migran del soporte a la superficie y crear nuevos centros activos que pueden jugar un papel crucial en catálisis [33].

## 6.6. Conclusiones

-En la reacción de oxidación de metanol, el catalizador de CeCu presenta la mayor selectividad hacia formaldehído e hidrógeno para condiciones ricas en metanol en particular para la ratio MeOH:O<sub>2</sub> 5:1.

-En contra de las predicciones de algunos estudios, el CeO<sub>2</sub> no favorece la selectividad hacia formaldehído, que es mucho menor que la reportada para un catalizador solo de Cu en condiciones similares, lo que podría indicar que el aporte de oxígeno por parte del CeO<sub>2</sub> promueve la oxidación de los intermedios de reacción metoxi a formato, aumentando la producción de CO y CO<sub>2</sub>.

-En todas condiciones de reacción de oxidación de metanol estudiadas, el cerio se oxida en comparación con las condiciones de partida, que consistieron en un tratamiento de oxidación-reducción. En condiciones de exceso de metanol, el cobre en superficie se encontraba en estado metálico, mientras que para exceso de oxígeno se detectó Cu<sup>2+</sup>.

-Mediante experimentos adicionales variando el pretratamiento para partir de Ce y Cu más oxidados, se ha demostrado que el estado de oxidación inicial de los metales influye marcadamente en la selectividad del catalizador.

-Se ha observado una clara segregación de cerio hacia la superficie del catalizador en condiciones reductoras, y de cobre en condiciones oxidantes, a la temperatura de trabajo, 360°C, compatible con la presencia de una fuerte interacción metal-soporte (SMSI).

## 6.7. Bibliografía

1. Araiza, D.G.; Gómez-Cortés, A.; Díaz, G. Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production. *Catal. Today* **2017**, *282*, 185–194, doi:10.1016/j.cattod.2016.06.055.
2. Hohn, K.L.; Lin, Y.C. Catalytic partial oxidation of methanol and ethanol for hydrogen generation. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 927–940, doi:10.1002/cssc.200900104.

3. Bluhm, H.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Kleimenov, E.; Schlögl, R.; Teschner, D.; Bukhtiyarov, V.I.; Ogletree, D.F.; Salmeron, M. Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using in situ X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14340–14347, doi:10.1021/jp040080j.
4. Bertau, M.; Offermanns, H.; Plass, L.; Schmidt, F.; Wernicke, H.-J. *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**; ISBN 978-3-642-39709-7.
5. Carley, A.F.; Owens, A.W.; Rajumon, M.K.; Roberts, M.W.; Jackson, S.D. Oxidation of methanol at copper surfaces. *Catal. Letters* **1996**, *37*, 79–87, doi:10.1007/BF00813523.
6. Knop-Gericke, A.; Hävecker, M.; Schedel-Niedrig, T.; Schlögl, R. High-pressure low-energy XAS: a new tool for probing reacting surfaces of heterogeneous catalysts. *Top. Catal.* **2000**, *10*, 187–198, doi:10.1023/A:1019101109313.
7. Bowker, M.; Madix, R.J. XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on Cu(110): I. Methanol. *Surf. Sci.* **1980**, *95*, 190–206, doi:10.1016/0039-6028(80)90135-1.
8. Badlani, M.; Wachs, I.E. Methanol: A “Smart” Chemical Probe Molecule. *Catal. Letters* **2001**, *75*, 137–149, doi:10.1023/A:1016715520904.
9. Knop-Gericke, A.; Kleimenov, E.; Hävecker, M.; Blume, R.; Teschner, D.; Zafeiratos, S.; Schlögl, R.; Bukhtiyarov, V.I.; Kaichev, V. V.; Prosvirin, I.P.; et al. Chapter 4 X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Investigation of Heterogeneous Catalytic Processes. In: *Advances in Catalysis*; Academic Press, 2009; Vol. 52, pp. 213–272.
10. Mullins, D.R. Variations in the surface chemistry of methanol with CeO<sub>2</sub>(100) at low and elevated pressures. *Surf. Interface Anal.* **2018**, *50*, 913–920, doi:10.1002/sia.6266.
11. Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, A. V.; Bluhm, H.; Bukhtiyarov, V.I. Application of near ambient pressure gas-phase X-ray photoelectron spectroscopy to the investigation of catalytic properties of copper in methanol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 303–309, doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.258.
12. Laguna, O.H. Oxidación preferencial de CO en presencia de H<sub>2</sub>: Diseño de catalizadores basados en CeO<sub>2</sub> y aplicación a microrreactores, Universidad de Sevilla, 2011.
13. Jiang, P.; Prendergast, D.; Borondics, F.; Porsgaard, S.; Giovanetti, L.; Pach, E.; Newberg, J.; Bluhm, H.; Besenbacher, F.; Salmeron, M. Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 24704, doi:10.1063/1.4773583.
14. Prosvirin, I.P.; Tikhomirov, E.P.; Sorokin, A.M.; Kaichev, V. V; Bukhtiyarov, V.I. In Situ Study of the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde on Copper. *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 662–668, doi:10.1023/A:1026198107334.
15. Jin, Z.; Liu, C.; Qi, K.; Cui, X. Photo-reduced Cu/CuO nanoclusters on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as highly efficient and reusable catalyst. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 39695, doi:10.1038/srep39695.
16. Natarajan, K.; Saraf, M.; Mobin, S.M. Visible light driven water splitting through an innovative Cu-treated- $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanostructure: probing enhanced activity and mechanistic insights. *Nanoscale* **2018**, *10*, 13250–13260, doi:10.1039/C8NR03027H.

17. Mathew, T.; Shiju, N.R.; Sreekumar, K.; Rao, B.S.; Gopinath, C.S. Cu–Co Synergism in Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—Catalysis and XPS Aspects. *J. Catal.* **2002**, *210*, 405–417, doi:10.1006/jcat.2002.3712.
18. Figueiredo, W.T.; Della Mea, G.B.; Segala, M.; Baptista, D.L.; Escudero, C.; Pérez-Dieste, V.; Bernardi, F. Understanding the Strong Metal–Support Interaction (SMSI) Effect in Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>/CeO<sub>2</sub> (0 < x < 1) Nanoparticles for Enhanced Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 2559–2573, doi:10.1021/acsanm.9b00569.
19. Hoffmann, F.M. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules. *Surf. Sci. Rep.* **1983**, *3*, 107–192, doi:10.1016/0167-5729(83)90001-8.
20. Martin, N.M.; Van den Bossche, M.; Grönbeck, H.; Hakanoglu, C.; Zhang, F.; Li, T.; Gustafson, J.; Weaver, J.F.; Lundgren, E. CO Adsorption on Clean and Oxidized Pd(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1118–1128, doi:10.1021/jp410895c.
21. Hedman, J.; Hedén, P.-F.; Nordling, C.; Siegbahn, K. Energy splitting of core electron levels in paramagnetic molecules. *Phys. Lett. A* **1969**, *29*, 178–179, doi:10.1016/0375-9601(69)90801-9.
22. Tao, M.J. Surface composition and corrosion behavior of an Al-Cu alloy, Université Pierre Et Marie Curie, 2016.
23. Chi, H.; Andolina, C.M.; Li, J.; Curran, M.T.; Saidi, W.A.; Zhou, G.; Yang, J.C.; Vesper, G. Dependence of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> selectivity on Cu oxidation state during partial oxidation of methanol on Cu/ZnO. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *556*, 64–72, doi:10.1016/j.apcata.2018.02.028.
24. Kaichev, V. V.; Miller, A. V.; Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, V.I. In situ XPS and MS study of methanol decomposition and oxidation on Pd(111) under millibar pressure range. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 420–425, doi:10.1016/j.susc.2011.11.001.
25. Siokou, A.; Nix, R.M. Interaction of Methanol with Well-Defined Ceria Surfaces: Reflection/Absorption Infrared Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Temperature-Programmed Desorption Study. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6984–6997, doi:10.1021/jp991127h.
26. Eren, B.; Kersell, H.; Weatherup, R.S.; Heine, C.; Crumlin, E.J.; Friend, C.M.; Salmeron, M.B. Structure of the Clean and Oxygen-Covered Cu(100) Surface at Room Temperature in the Presence of Methanol Vapor in the 10–200 mTorr Pressure Range. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 548–554, doi:10.1021/acs.jpcc.7b04681.
27. Eren, B.; Sole, C.G.; Lacasa, J.S.; Grinter, D.; Venturini, F.; Held, G.; Esconjauregui, C.S.; Weatherup, R.S. Identifying the catalyst chemical state and adsorbed species during methanol conversion on copper using ambient pressure X-ray spectroscopies. *Phys. Chem. Chem. physics.* **2020**, *22*, 18806–18814, doi:10.1039/d0cp00347f.
28. Albrecht, P.M.; Mullins, D.R. Adsorption and Reaction of Methanol over CeO<sub>x</sub>(100) Thin Films. *Langmuir* **2013**, *29*, 4559–4567, doi:10.1021/la400295f.
29. Chen, T.-L.; Mullins, D.R. Adsorption and Reaction of Acetaldehyde over CeO<sub>x</sub>(111) Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3385–3392, doi:10.1021/jp110429s.
30. Vohs, J.M. Site Requirements for the Adsorption and Reaction of Oxygenates on Metal Oxide Surfaces. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4136–4163, doi:10.1021/cr300328u.

31. Ferrizz, R.M.; Wong, G.S.; Egami, T.; Vohs, J.M. Structure Sensitivity of the Reaction of Methanol on Ceria. *Langmuir* **2001**, *17*, 2464–2470, doi:10.1021/la001729o.
32. Mullins, D.R.; Robbins, M.D.; Zhou, J. Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1547–1558, doi:10.1016/j.susc.2006.02.011.
33. Matte, L.P.; Kilian, A.S.; Luza, L.; Alves, M.C.M.; Morais, J.; Baptista, D.L.; Dupont, J.; Bernardi, F. Influence of the CeO<sub>2</sub> Support on the Reduction Properties of Cu/CeO<sub>2</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26459–26470, doi:10.1021/acs.jpcc.5b07654.



# 7

## Conclusiones

- Especies  $\text{Cu}^{\delta+}$  en superficie, debido a la formación de especies OSS, influyen en la actividad catalítica (CuZnGa)
- La formación de aleación PdCu en  $\text{ZrO}_2$ -m aumenta la producción de  $\text{H}_2$  y disminuye la selectividad a CO
- Las condiciones más favorables para la producción de  $\text{CH}_2\text{O}$  son las más reductoras (MD y MO 5:1)





Las principales conclusiones extraídas de los estudios llevados a cabo en la presente tesis doctoral se detallan a continuación.

En el Capítulo 4, mediante la combinación de estudios catalíticos y espectroscópicos de resolución temporal y estudios de sincrotrón APXPS, se pudo observar un comportamiento dinámico del catalizador CuZnGa en condiciones de reacción de reformado de metanol (MSR) basado en una oxidación inicial del cobre por efecto del agua y posterior reducción en presencia de metanol, generándose especies de oxígeno en las capas intermedias (OSS) de la partícula de cobre. La presencia de estas especies OSS modifica las propiedades electrónicas de las especies de cobre más superficiales, confiriéndoles una densidad de carga positiva ( $\text{Cu}^{\delta+}$ ). Este fenómeno se vio favorecido a tamaños de partícula de cobre menores y en presencia de defectos superficiales en la matriz del soporte. Este efecto influye en el comportamiento catalítico del sistema en MSR, mejorando la producción de  $\text{H}_2$ . Asimismo, se observó un alto dinamismo del catalizador CuZnGa cuando fue sometido a atmósferas oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y reductoras ( $\text{H}_2$  o  $\text{MeOH}$ ), produciéndose segregación de las partículas de cobre hacia la superficie cuanto más oxidante es la atmósfera utilizada. El diferente comportamiento de los catalizadores estudiados ha permitido explicar el comportamiento catalítico de los mismos en la reacción MSR. Los resultados obtenidos de este estudio han permitido mejorar la actividad catalítica del catalizador CuZnGa hacia la generación de  $\text{H}_2$ , mediante un pretratamiento en atmósfera de agua.

Del estudio llevado a cabo referente al Capítulo 5, se ha podido determinar la naturaleza de los centros activos en catalizadores basados en Pd y Cu y cómo ésta se ve afectada por las propiedades estructurales del soporte. La estructura del soporte influye en la dispersión metálica. El soporte monoclinico, con una mayor densidad de centros ácidos superficiales, favorece la nucleación y la dispersión de especies metálicas. En el catalizador PdCu/ $\text{ZrO}_2\text{-m}$  se ha observado la formación de especies de Pd y Cu aleadas gracias al empleo de técnicas espectroscópicas. Mediante estudios IR, se ha demostrado que estas especies de PdCu aleadas presentan una densidad de carga positiva ( $\delta^+$ ). Esta densidad de carga positiva de

las especies PdCu aleadas junto con la presencia de defectos superficiales observados en este soporte (monoclínico) favorecen la actividad catalítica MSR hacia  $H_2$ , reportando una menor selectividad a CO. En el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c se observó una segregación de ambos metales sin formación de especies PdCu aleadas y una mayor selectividad a CO, atribuida a la oxidación de especies de Pd e hidroxilación de especies de Cu en MSR. En ambos catalizadores se observó una reestructuración superficial en MSR, siendo mucho más pronunciada en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c, en donde las especies de Pd y Cu segregan hacia la superficie del catalizador mientras que, en el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m se observó una pequeña segregación del soporte hacia la superficie.

En el Capítulo 6, se estableció la ratio óptima de los reactivos enfocada hacia la producción de CH<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> frente a la combustión total hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para el catalizador CeCu en la reacción de oxidación parcial de metanol. En concreto, las condiciones más favorables para la producción de CH<sub>2</sub>O son las más reductoras (MO 5:1 y MD). El cerio promueve la adsorción disociativa del metanol en sus sitios de vacante, pero, en contra de lo esperado, comparado con el catalizador solo de Cu, el catalizador CeCu resultó tener una selectividad hacia formaldehído marcadamente menor, probablemente al favorecer el cerio, especialmente la interfaz ceria-cobre, la oxidación de intermedios metoxi a formato. El estudio simultáneo por APXPS y por espectroscopía de masas permitió relacionar la selectividad a determinados productos con el estado de oxidación de las especies de Cu y Ce, determinándose que las especies de Cu<sup>2+</sup> inhiben la producción de H<sub>2</sub> y favorecen la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, mientras que, en condiciones de mayor selectividad hacia formaldehído e hidrógeno, el Cu se encontraba reducido en superficie. Además, se determinó que la selectividad del catalizador depende marcadamente del estado inicial de oxidación del cobre y el cerio.

En cuanto a la dinámica del catalizador en sí, se observó segregación del cobre hacia la superficie en condiciones de reacción, comparadas con las

condiciones usadas en el pretratamiento de reducción, comportamiento que sugiere una fuerte interacción metal-soporte (SMSI).

El estudio del catalizador CeCu llevado a cabo en este capítulo, se apoya fuertemente en los datos de espectrometría de masas tomados en reacción simultáneamente. El estudio de esta reacción modelo, muy bien documentada por estas técnicas para otros catalizadores, permitió la puesta a punto de la detección de productos por espectrometría de masas en la estación NAPP, en concreto se tomó consciencia de que el análisis cuantitativo de la información de espectrometría de masas requiere de una buena preparación previa con toma de referencias y calibración, un ajuste adecuado de flujos, presión y temperatura de trabajo y un protocolo de normalización riguroso para poder extraer información fiable sobre actividad, rendimiento y selectividad.

En conclusión, los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral ponen de manifiesto la importancia de llevar a cabo estudios *in situ* mediante la utilización de técnicas de caracterización en combinación con estudios cinéticos. Asimismo, ponen de relieve el dinamismo de la superficie de los catalizadores en reacción, comportamiento que resulta clave conocer a la hora de establecer correlaciones estructura-actividad.



# 8

## Anexos

- *Publicaciones*
- *Listado de Figuras*

- *Listado de Tablas*
- *Abreviaturas*



## 8.1. ANEXO I: Publicaciones fruto de la tesis

El estudio llevado a cabo en el Capítulo 4 se ha publicado en *ACS Catalysis*

(DOI: 10.1021/acscatal.8b05042).

ACS Catalysis

Cite This: *ACS Catal.* 2019, 9, 2922–2930

Research Article  
pubs.acs.org/acscatalysis

## Dynamic Structure and Subsurface Oxygen Formation of a Working Copper Catalyst under Methanol Steam Reforming Conditions: An *In Situ* Time-Resolved Spectroscopic Study

Daniel Ruano,<sup>†,‡,⊕</sup> Jorge Cored,<sup>‡,⊕</sup> Cátia Azenha,<sup>§</sup> Virginia Pérez-Dieste,<sup>‡</sup> Adelio Mendes,<sup>§,⊕</sup> Cecilia Mateos-Pedrero,<sup>\*,§,⊕</sup> and Patricia Concepción<sup>\*,†,⊕</sup>

<sup>†</sup>ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Spain

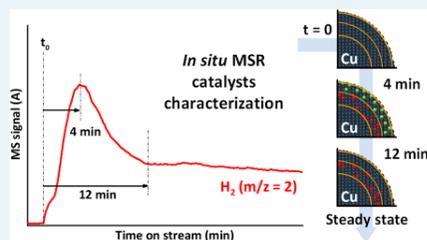
<sup>‡</sup>Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

<sup>§</sup>LEPABE - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

⊕ Supporting Information

**ABSTRACT:** The dynamic behavior of a CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under methanol steam reforming (MSR) reaction conditions promoted by a high dispersion of the copper nanoparticles and defect sites of a nonstoichiometric ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase has been observed, where structural changes taking place in the initial state of the reaction determine the final state of the catalyst in stationary reaction conditions. Mass spectrometry (MS) studies under transient conditions coupled to X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) have shown copper oxidation to Cu<sup>+</sup> in the initial state of the reaction (TOS = 4 min), followed by a fast reduction of the outer shell to Cu<sup>0</sup>, while keeping dissolved oxygen species in the inner layers of the nanoparticle. The presence of this subsurface oxygen impairs a positive charge to the uppermost surface copper species, that is, Cu<sup>δ</sup>, which undoubtedly plays an important role on the MSR catalytic activity. The detection of these features, unperceived by conventional spectroscopic and catalytic studies, has only been possible by combining synchrotron NAP-XPS studies with transient studies performed in a low volume catalytic reactor connected to MS and linked with Raman and laboratory scale XPS studies.

**KEYWORDS:** NAP-XPS, methanol steam reforming, copper, subsurface oxygen, *in situ* spectroscopy



### INTRODUCTION

Reaction induced catalyst restructuring with modification in the catalyst oxidation state, metal particle size, and morphology are observed in many catalytic processes,<sup>1–3</sup> controlling the reaction selectivity. While these bulk modifications are easily detected using conventional spectroscopic tools, there are some catalytic features as, for instance, surface reconstruction or structural changes taken place in the very early stage of the reaction that remain undetectable unless nonconventional characterization tools are applied.<sup>4,5</sup> In the last years and boosted by advanced spectroscopic techniques (many of them with *in situ* possibilities), the role of the subsurface region of the catalyst in the catalytic process and reactant induced surface reconstruction has engendered great scientific interest.<sup>6–9</sup> For instance, carbon dissolution in subsurface sites of Pd catalysts has been thoroughly investigated using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS), and their role in the selective hydrogenation path of alkyne has been demonstrated.<sup>8</sup> In addition, the role of

surface and subsurface oxygen species in the selective or unselective methanol oxidation on a Cu foil has also been reported.<sup>9,10</sup> It was shown that the presence of subsurface species modifies the surface electronic properties of the catalyst and, accordingly, their reactivity. On the basis of these studies, a critical understanding of both surface and subsurface dynamics is imperative and also very challenging, requiring support of modern spatiotemporal and surface-sensitive enhanced spectroscopies with the possibility to work under reaction conditions. In this sense, synchrotron based NAP-XPS is a very powerful characterization technique, where the high brilliance of the radiation insures high sensitivity and the wide range in the X-ray energy permits to perform analysis at different sample depth.<sup>5,11</sup> In addition, the use of transient studies with temporal resolution is very helpful in investigating

Received: December 18, 2018

Revised: February 13, 2019

Published: February 18, 2019

ACS Publications © XXXX American Chemical Society

2922

DOI: 10.1021/acscatal.8b05042  
*ACS Catal.* 2019, 9, 2922–2930

El estudio llevado a cabo en el Capítulo 5 se ha publicado en *Catalysts*

(DOI: 10.3390/catal10091005).



Article

## Influence of the ZrO<sub>2</sub> Crystalline Phases on the Nature of Active Sites in PdCu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the Methanol Steam Reforming Reaction—An In Situ Spectroscopic Study

Daniel Ruano <sup>1,2</sup>, Beatriz M. Pabón <sup>2</sup>, Cátia Azenha <sup>3</sup>, Cecilia Mateos-Pedrero <sup>3</sup>, Adélio Mendes <sup>3</sup>, Virginia Pérez-Dieste <sup>1,\*</sup> and Patricia Concepción <sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> ALBA Synchrotron Light Source, Carrer Llum 2-26, 08290 Cerdanyola Del Valles, Spain; druano@cells.es

<sup>2</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain; Bmpabon@ucm.es

<sup>3</sup> LEPABE—Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal; catia@fe.up.pt (C.A.); cmpedrero@fe.up.pt (C.M.-P.); mendes@fe.up.pt (A.M.)

\* Correspondence: vperezdieste@cells.es (V.P.-D.); pconcep@upvnet.upv.es (P.C.)

Received: 17 July 2020; Accepted: 31 August 2020; Published: 2 September 2020



**Abstract:** In this work, the electronic properties of the metal sites in cubic and monoclinic ZrO<sub>2</sub> supported Pd and PdCu catalysts have been investigated using CO as probe molecule in in-situ IR studies, and the surface composition of the outermost layers has been studied by APXPS (Ambient Pressure X-ray Photoemission Spectroscopy). The reaction products were followed by mass spectrometry, making it possible to relate the chemical properties of the catalysts under reaction conditions with their selectivity. Combining these techniques, it has been shown that the structure of the support (monoclinic or cubic ZrO<sub>2</sub>) affects the metal dispersion, mobility, and reorganization of metal sites under methanol steam reforming (MSR) conditions, influencing the oxidation state of surface metal species, with important consequences in the catalytic activity. Correlating the mass spectra of the reaction products with these spectroscopic studies, it was possible to conclude that electropositive metal species play an imperative role for high CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> selectivity in the MSR reaction (less CO formation).

**Keywords:** APXPS; Near Ambient Pressure-X-ray Photoelectron Spectroscopy; X-ray spectroscopy; in situ characterization; copper; palladium; CuPd alloy; methanol steam reforming; zirconium oxide; infrared spectroscopy

### 1. Introduction

Catalysis plays an important role in the industrial chemistry. In spite of being a longstanding discipline, fundamental knowledge of reaction mechanisms and the active sites—essential for developing new catalysts with improved performance—is missing for numerous catalytic processes. In this framework, spectroscopic characterization of catalysts under reaction conditions is an important research field [1], where new and improved technologies with better temporal and spatial resolutions continuously emerging, enabling more accurate identification of active species and reaction intermediates [2]. The dynamic nature of catalysts, which tend to adapt to the reaction environment—experiencing remarkable morphological and compositional and modifications affecting their catalytic activity—cannot be ignored [3,4]. The combination of multiple spectroscopic tools for studying catalysts under ‘in situ’ (i.e., operando) or near to real conditions is essential

## 8.2. ANEXO II: Listado de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Porcentaje de consumo de EERR del consumo total de energía de 1990 a 2015 en Estados Unidos (azul), Unión Europea (naranja), Suecia (amarillo) y España (gris).....	12
<b>Figura 1.2.</b> Fuentes primarias de energía para la producción de hidrógeno .....	13
<b>Figura 1.3.</b> Representación del uso de electricidad proveniente de fuentes de energía renovables para la producción de hidrógeno mediante electrolisis del agua .....	15
<b>Figura 1.4.</b> Esquema del funcionamiento de un vehículo eléctrico basado en la generación in situ de hidrógeno a partir de metanol (en un reformador), y su posterior utilización en una pila de combustible PEM para proporcionar electricidad al motor .....	17
<b>Figura 1.5.</b> Esquema de la producción de biometanol e hidrógeno a partir de biomasa.....	18
<b>Figura 2.1.</b> Esquema de las técnicas empleadas en la tesis y la información que proporcionan.....	39
<b>Figura 3.1.</b> (a) Modelo de los tres pasos del proceso de fotoemisión y (b) distintas posibilidades de dispersión de los electrones fotoemitidos.....	46
<b>Figura 3.2.</b> Representación esquemática de los niveles de energía durante una medida. La muestra y el espectrómetro están conectados a tierra para alinear los niveles de Fermi .....	48
<b>Figura 3.3.</b> (a) Esquema de la Ley de Beer y (b) esquema representativo de la profundidad de escape .....	49
<b>Figura 3.4.</b> Imagen tomada de la cámara de análisis en la estación APXPS en condiciones de medida. (1) Abertura (nozzle), (2) muestra, (3) portamuestras y (4) primera etapa de bombeo diferencial ..	54
<b>Figura 3.5.</b> Imagen de la estación de fotoemisión APXPS (NAPP). (a) Cámara “Load lock”, (b) cámara de preparación, (c) cámara de análisis, (d) analizador y (e) sistema de entrada de fotones .....	55
<b>Figura 3.6.</b> Esquema del analizador PHOIBOS 150 NAP.....	57
<b>Figura 3.7.</b> (a) Espectrómetro Thermo Nicolet Nexus 8700 y (b) celda IR utilizada en los experimentos referentes a los Capítulos 4 y 5 .....	61
<b>Figura 3.8.</b> Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia .....	63

- Figura 3.9.** (a) Equipo Renishaw Raman “Reflex”, (b) celda Raman diseñada en ITQ y (c) celda comercial Linkam CCR1000.....64
- Figura 3.10.** Esquema general de la obtención de un espectro de masas: (i) ionización del analito, (ii) descomposición molecular del analito ionizado, (iii) separación y cuantificación y (iv) representación de los datos.....65
- Figura 3.11.** (a) Conexión del espectrómetro de masas a la segunda etapa del analizador PHOIBOS 150 NAP en la estación APXPS del sincrotrón ALBA, (b) RGA Microvision-IP de mks instrument conectado a la estación APXPS y (c) espectrómetro de masas Preiffer Vacuum Prima Plus utilizado en el ITQ. (d) Esquema característico de un analizador cuadrupolo .....66
- Figura 3.12.** (a) Sistema XPS a escala de laboratorio (ITQ) empleado en los estudios, (b) interior del reactor HPCR e (c) interior de la cámara de análisis .....73
- Figura 3.13.** Ejemplo del ajuste APXPS de las componentes del nivel interno Ce3d llevado a cabo sobre el catalizador CeCu en condiciones de reducción (experimento MD) .....82
- Figura 4.1.** Patrones de difracción XRD de los catalizadores reducidos in situ a 200 °C (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH.....101
- Figura 4.2.** Conversión de metanol en función del tiempo de contacto para la reacción de MSR (MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1.5) llevada a cabo a 180 °C sobre los catalizadores CuZnGa (rojo), G66MR (naranja) y RP-60 (verde).....102
- Figura 4.3.** Espectros APXPS del catalizador CuZnGa bajo 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O) de los niveles internos: (a) Zn2p<sub>3/2</sub> analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1200$  eV (1.6 nm), (b) Zn2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1290$  eV (2.0 nm), (c) Ga2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1290$  eV (1.6 nm) y (d) Ga2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1386$  eV (2.0 nm).....105
- Figura 4.4.** Espectros APXPS del catalizador CuZnGa bajo 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O) de los niveles: (a) Cu2p analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm), (b) Cu2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm), (c) Cu2p a  $h\nu = 1800$  eV (4.4 nm) y (d) auger CuLVV a  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm).....106
- Figura 4.5.** Estructura propuesta de la muestra CuZnGa en condiciones estables de MSR que indican la presencia de especies de oxígeno (en naranja) en capas por debajo de la superficie (OSS) en la nanopartícula de cobre .....107

**Figura 4.6.** Evolución de los espectros APXPS del nivel interno O1s adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV tras de añadir 1.5 mbar de H<sub>2</sub>O a 180 °C sobre la muestra CuZnGa previamente expuesta a 1.0 mbar MeOH. Los espectros fueron adquiridos con un intervalo de tiempo de 1.6 min. Espectros sustraídos relativos (a) a  $t = 0.0$  y  $t = 1.6$  min (morado); (b) a  $t = 3.2$  y  $t = 8.0$  min (azul), a  $t = 3.2$  y  $t = 16$  min (rojo) y a  $t = 3.2$  y  $t = 25.6$  min (naranja); espectros APXPS originales (c) inmediatamente después de introducir H<sub>2</sub>O (gris) y tras 1.6 min (morado); (d) tras 8 min (azul) y 25.6 min (naranja). ● y ◆ corresponden al pico de H<sub>2</sub>O (535.5 eV) y MeOH (534.7 eV) de la fase gas del nivel interno O1s..... 108

**Figura 4.7.** Espectros APXPS de la fase gas de los niveles internos (a) O1s y (b) C1s analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV del catalizador CuZnGa a las 2 horas de reacción MSR ..... 109

**Figura 4.8.** Evolución del H<sub>2</sub> (caqui), H<sub>2</sub>O (azul), CO (negro), CO<sub>2</sub> (verde) y MeOH (burdeos) en MSR a 180 °C (sobre el catalizador CuZnGa) adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS ..... 110

**Figura 4.9.** Espectros APXPS del catalizador CuZnGa-OH bajo 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O) de los niveles: (a) Zn2p analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1290$  eV ( 2.0 nm), (b) Zn2p a  $h\nu = 1386$  eV ( 2.4 nm), (c) Cu2p a  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm), (d) Cu2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm), (e) Ga2p<sub>3/2</sub> a  $h\nu = 1386$  eV (2.0 nm) y (f) auger CuLVV a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm) ..... 113

**Figura 4.10.** Espectros APXPS de la fase gas de los niveles internos (a) O1s y (b) C1s analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV del catalizador CuZnGa-OH a las 2 horas de reacción MSR ..... 115

**Figura 4.11.** Evolución del H<sub>2</sub> (caqui), H<sub>2</sub>O (azul), CO (negro), CO<sub>2</sub> (verde) y MeOH (burdeos) en MSR a 180 °C (sobre el catalizador CuZnGa-OH) adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS ..... 116

**Figura 4.12.** Espectros APXPS del catalizador comercial G66-MR bajo 2.5 mbar de H<sub>2</sub> (Red) y bajo condiciones de reacción (MSR, 1.0 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O) de los niveles: (a) Zn2p analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1290$  eV ( 2.0 nm), (b) Zn2p a  $h\nu = 1386$  eV ( 2.4 nm), (c) Cu2p a  $h\nu = 1200$  eV (2.0 nm), (d) Cu2p a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm) y (e) auger CuLVV a  $h\nu = 1386$  eV (2.8 nm) ..... 118

## 8. Anexos

---

- Figura 4.13.** Espectros APXPS de la fase gas de los niveles internos (a) O1s y (b) C1s analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 800$  eV del catalizador comercial G66-MR a las 2 horas de reacción MSR.....119
- Figura 4.14.** Evolución del H<sub>2</sub> (caqui), H<sub>2</sub>O (azul), CO (negro), CO<sub>2</sub> (verde) y MeOH (burdeos) en MSR a 180 °C (sobre el catalizador comercial G66-MR) adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS .....120
- Figura 4.15.** Señal de cromatografía de gases usando un detector TCD para el análisis de los productos de reacción H<sub>2</sub> (azul), CO (rojo) y CO<sub>2</sub> (verde) en el catalizador CuZnGa .....122
- Figura 4.16.** Espectro auger CuLVV analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV (Al K $\alpha$ ) de los catalizadores (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH en diferentes etapas: reducción in situ con H<sub>2</sub> (azul), en condiciones de MSR parando la reacción a los 4 min (naranja) y 120 min (verde)...123
- Figura 4.17.** Espectros IR de adsorción de CO a -160 °C (a) de la muestra CuZnGa tras la etapa de reducción (azul) y tras 2 h de reacción MSR (verde) y (b) tras 2 h en reacción MSR obtenidos sobre los catalizadores CuZnGa (rojo) y CuZnGa-OH (caqui) .....127
- Figura 4.18.** Espectros Raman a diferentes tiempos de exposición de H<sub>2</sub>O a 180 °C de las muestras (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH. (c) Espectros Raman del catalizador CuZnGa sometido a un flujo de H<sub>2</sub>O (verde) y posterior flujo de MeOH (morado) a 180 °C.....128
- Figura 4.19.** Producción de H<sub>2</sub> (verde) durante la reacción MSR llevada a cabo a 180 °C sobre el catalizador CuZnGa monitorizada mediante espectrometría de masas. Arriba a la derecha se muestra la evolución del resto de productos .....130
- Figura 4.20.** Espectro de masas donde se monitoriza el H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ ) en los ciclos secuenciales de H<sub>2</sub>O (azul) y MeOH (amarillo) a 180 °C en la muestra CuZnGa. Las esferas azules corresponden a cobre y las naranjas (1<sup>a</sup> oxidación) y verdes (2<sup>a</sup> oxidación) corresponden a átomos de oxígeno....131
- Figura 4.21.** TOF (min<sup>-1</sup>) de los catalizadores (a) CuZnGa y (b) CuZnGa-OH a diferentes tiempos de reacción MSR a 180 °C tras ser previamente reducidos (morado y caqui, respectivamente) o reducidos + pretratamiento con H<sub>2</sub>O (naranja y rosa, respectivamente). (c) TOF de los catalizadores a las 4 h en MSR .....133
- Figura 5.1.** Estructura cristalina de ZrO<sub>2</sub>: (a) cúbica, (b) tetragonal y (c) monoclinica. Las esferas en azul representan los átomos de Zr y en rojo los átomos de oxígeno.....142
- Figura 5.2.** Difractograma de rayos X de los catalizadores reducidos Pd/ZrO<sub>2</sub>-m (rojo) y Pd/ZrO<sub>2</sub>-c (azul) .....144

<b>Figura 5.3.</b> (a) Conversión de MeOH (%) y (b) selectividad hacia CO en función de la temperatura para los catalizadores Pd/ZrO <sub>2</sub> -m (azul oscuro, triángulo) y Pd/ZrO <sub>2</sub> -c (azul claro, círculo).....	146
<b>Figura 5.4.</b> (a) Conversión de MeOH (%) y (b) selectividad hacia CO en función de la temperatura para los catalizadores PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m (azul oscuro, triángulo) y PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c (azul claro, círculo) .....	146
<b>Figura 5.5.</b> Espectros Raman de los soportes calcinados: ZrO <sub>2</sub> cúbica (azul) y ZrO <sub>2</sub> monoclinica (rojo) .....	148
<b>Figura 5.6.</b> Espectros IR de adsorción de CO a -160 °C sobre los soportes reducidos (a) ZrO <sub>2</sub> -m y (b) ZrO <sub>2</sub> -c .....	148
<b>Figura 5.7.</b> Espectros XPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p de los catalizadores monometálicos (a) Pd/ZrO <sub>2</sub> -m y (b) Pd/ZrO <sub>2</sub> -c analizados a una energía de fotón incidente $h\nu = 1486.6$ eV tras reducción (Post-red) y tras MSR (Post-MSR).....	150
<b>Figura 5.8.</b> Espectros de adsorción de CO a -160 °C sobre los catalizadores Pd/ZrO <sub>2</sub> -m y Pd/ZrO <sub>2</sub> -c (a) tras reducción y (b) tras MSR.....	152
<b>Figura 5.9.</b> Deconvolución de los espectros IR-CO del catalizador (a) Pd/ZrO <sub>2</sub> -m reducido, (b) Pd/ZrO <sub>2</sub> -m tras MSR, (c) Pd/ZrO <sub>2</sub> -c reducido y (d) Pd/ZrO <sub>2</sub> -c tras MSR .....	153
<b>Figura 5.10.</b> Comparación entre la reducción y MSR de los espectros IR-CO a -160 °C para los catalizadores (a) Pd/ZrO <sub>2</sub> -m y (b) Pd/ZrO <sub>2</sub> -c.....	154
<b>Figura 5.11.</b> Espectro de adsorción de CO a -160 °C (1700-1300 cm <sup>-1</sup> ) de los catalizadores Pd/ZrO <sub>2</sub> -m (rojo) y Pd/ZrO <sub>2</sub> -c (azul) tras MSR.....	154
<b>Figura 5.12.</b> Difractograma de rayos X del catalizador PdCu/ZrO <sub>2</sub> -m durante el proceso de reducción: (i) muestra introducida en celda (rojo), (ii) H <sub>2</sub> a 30 °C (morado), (iii) H <sub>2</sub> a 100 °C (azul), (iv) H <sub>2</sub> a 200 °C (caqui) y (v) H <sub>2</sub> a 300 °C (naranja) .....	156
<b>Figura 5.13.</b> Difractograma de rayos X del catalizador PdCu/ZrO <sub>2</sub> -c durante el proceso de reducción: (i) muestra introducida en celda (rojo), (ii) H <sub>2</sub> a 30 °C (morado), (iii) H <sub>2</sub> a 100 °C (azul), (iv) H <sub>2</sub> a 200 °C (caqui) y (v) H <sub>2</sub> a 300 °C (naranja).....	157

**Figura 5.14.** Espectros Raman del catalizador **(a)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y **(b)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c en: (i) Ar 300 °C (rosa), (ii) H<sub>2</sub> 300°C (negro), (iii) Ar 180 °C (morado), (iv) MSR 180°C inicial (caqui) y (v) MSR 180°C 1 h (azul). **(c)** Espectros Raman del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (i) Ar 300 °C (rosa), (ii) H<sub>2</sub> 300 °C (negro), (iii) H<sub>2</sub>O (1) a 180 °C 30 min (caqui), (iv) H<sub>2</sub>O (2) a 180 °C 1 h (rojo), (v) H<sub>2</sub>O (3) a 180 °C 1h 25 min (azul oscuro), (vi) H<sub>2</sub>O (4) a 180 °C 2 h (gris), (vii) Ar 180 °C (morado), (viii) MeOH 180°C inicial (verde) y (ix) MeOH 180 °C 1 h (azul claro).....158

**Figura 5.15.** Espectros XPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV tras reducción (post-red) y tras MSR (post-MSR) de los catalizadores **(a)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y **(b)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c.....159

**Figura 5.16.** Espectros XPS del nivel interno Cu2p **(a, b)** y de los electrones auger CuLVV **(c, d)** analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1486.6$  eV tras reducción (post-red) y tras MSR (post-MSR) de los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m **(a, c)** y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c **(b, d)** .....161

**Figura 5.17.** Espectros APXPS de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV de los catalizadores **(a)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y **(b)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c en condiciones in situ de reducción (arriba) y de reacción MSR (abajo) .....163

**Figura 5.18.** Espectros APXPS del catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m **(a)** del nivel interno Zr3d analizado a una energía de fotón incidente  $h\nu = 500$  eV en condiciones de in situ de reducción y de reacción MSR y **(b)** de los niveles internos Pd3d+Zr3p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 773$  eV en condiciones in situ de reacción MSR .....164

**Figura 5.19.** Espectros APXPS del nivel interno Cu2p analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los catalizadores **(a)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y **(b)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c reducidos (Red) y en condiciones de reacción (MSR). Espectros APXPS de los electrones auger CuLVV analizados a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los catalizadores **(c)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y **(d)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c reducidos (rojo) y en MSR (azul).....166

**Figura 5.20.** Espectros APXPS de la fase gas del nivel interno **(a)** O1s analizados con una energía de fotón incidente  $h\nu = 700$  eV y **(b)** C1s analizados con  $h\nu = 500$  eV de los catalizadores PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (verde) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (morado) en condiciones in situ de reacción MSR (2 horas).....168

**Figura 5.21.** Evolución de los productos de reacción MSR a 180 °C adquirida mediante un RGA conectado en la segunda etapa del analizador de la estación APXPS para los catalizadores **(a)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y **(b)** PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c.....171

**Figura 5.22.** Espectros IR de adsorción de CO a -160 °C sobre el catalizador PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c (azul) y PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m (rojo) reducido (Red) y tras MSR (MSR).....172

- Figura 5.23.** Espectro de masas del catalizador (a) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-m y (b) PdCu/ZrO<sub>2</sub>-c bajo condiciones in situ de MSR llevada a cabo in situ en la celda de IR a 180 °C ..... 173
- Figura 6.1.** Difractograma de rayos X de los sólidos CeCu y CeO<sub>2</sub>..... 186
- Figura 6.2.** Perfil TPR-H<sub>2</sub> del catalizador CeCu ..... 187
- Figura 6.3.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los niveles Cu2p (a,b) y CuL<sub>2,3</sub> (c,d) en condiciones de (a,c) reducción y (b,d) reacción para los experimentos MD (negro), MO 5:1 (verde), MO 3:1 (morado), MO 1:1 (cian) y MO 1:2 (rojo). . 189
- Figura 6.4.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV del nivel interno Ce3d del catalizador CeCu bajo condiciones de (a) reducción a 360 °C y (b) reacción a 360 °C para los diferentes experimentos: MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2 (2h). Las componentes asociadas a Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>, V', U<sub>0</sub> y U') están representadas en verde y las asociadas a Ce<sup>4+</sup> (V, V'', V''', U, U'' y U''') en azul..... 191
- Figura 6.5.** Relación entre el porcentaje de especies de cerio reducido (Ce<sup>3+</sup>) y el valor de BE (eV) de la componente V' obtenidos de los espectros APXPS del nivel Ce3d en diferentes condiciones de reacción (MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2). ..... 194
- Figura 6.6.** Espectros APXPS del catalizador CeCu en O<sub>2</sub> (azul), reducción (verde) y MO 1:1 (rojo) de los niveles Cu2p y Ce3d adquiridos con una energía de fotón  $h\nu = 1150$  eV ..... 195
- Figura 6.7.** Espectros APXPS normalizados y ajuste de las componentes de la fase gas de los niveles (a) O1s y (b) C1s, adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 750$  y 500 eV, respectivamente, en condiciones de reacción (2h): MD (negro), MO 5:1 (verde), MO 3:1 (morado), MO 1:1 (cian) y MO 1:2 (rojo)..... 199
- Figura 6.8.** Selectividades (%) hacia los diferentes productos: H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), CH<sub>2</sub>O (cian) y H<sub>2</sub>O (azul); calculadas a partir de los datos de áreas extraídas del espectro APXPS de la fase gas del nivel O1s en reacción (2 h) MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2 ..... 200
- Figura 6.9.** Evolución de H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), MeOH (burdeos), O<sub>2</sub> (rosa) y H<sub>2</sub>O (azul) en condiciones de reacción (a) MD, (b) MO 5:1 y (c) MO 3:1 a 360 °C, adquiridos con un RGA acoplado a la segunda etapa del analizador de la estación APXPS (eje y, presión, escala logarítmica)..... 202

**Figura 6.10.** Evolución de H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), MeOH (burdeos), O<sub>2</sub> (rosa) y H<sub>2</sub>O (azul) en condiciones de reacción (a) MO 1:1 y (b) MO 1:2, adquiridos con un RGA acoplado a la segunda etapa del analizador de la estación APXPS (eje y, presión, escala logarítmica). (c) Evolución de la presión calculada de CH<sub>2</sub>O para los diferentes experimentos, donde el t=0 min es el tiempo en el que, una vez introducidos los reactivos, se sube a temperatura de reacción .....203

**Figura 6.11.** Espectros APXPS del nivel interno Cu2p adquiridos a una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV en condiciones de MO 1:1 a 360 °C a diferentes tiempos: (i) 10 minutos y (ii) 2h..206

**Figura 6.12.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV de los niveles Cu2p (a) y CuLVV (b) en condiciones de reducción (azul), reducción modificada (negro) y condiciones de reacción MO 1:1 (cian) y MO 1:1 DIF (caqui) a 360 °C.....208

**Figura 6.13.** Espectros APXPS adquiridos con una energía de fotón incidente  $h\nu = 1150$  eV y ajuste de las componentes del nivel Ce3d bajo condiciones de reducción (arriba), MO 1:1, reducción modificada (Red DIF) y en condiciones de reacción MO 1:1 DIF (abajo). Las componentes asociadas a Ce<sup>3+</sup> (V<sub>0</sub>, V', U<sub>0</sub> y U') están representadas en verde y las asociadas a Ce<sup>4+</sup> (V, V'', V''', U, U'' y U''') en azul.....209

**Figura 6.14.** Espectro APXPS normalizados y ajuste de las componentes de la fase gas de los niveles (a) O1s y (b) C1s, adquiridas con una energía de fotón incidente  $h\nu = 750$  y 500 eV, respectivamente, en condiciones de reacción (2h) MO 1:1 (rojo) y MO 1:1 DIF (azul).....211

**Figura 6.15.** Evolución de H<sub>2</sub> (caqui), CO<sub>2</sub> (verde), CO (negro), MeOH (burdeos), O<sub>2</sub> (rosa) y H<sub>2</sub>O (azul) en condiciones de reacción (a) MO 1:1 y (b) MO 1:1 DIF a 360 °C adquiridos con un RGA acoplado a la segunda etapa del analizador de la estación APXPS (eje y, presión, escala logarítmica). .....212

### 8.3. ANEXO III: Listado de Tablas

**Tabla 3.1.** Regiones del infrarrojo .....58

**Tabla 3.2.** Frecuencias de los enlaces y grupos funcionales más característicos en química.....59

**Tabla 3.3.** Relación de área entre los diferentes dobletes de los niveles internos .....79

**Tabla 3.4.** Rangos de valores de anchura a media altura (FWHM, eV) de las componentes ajustadas de los espectros XPS del nivel interno Ce3d .....83

**Tabla 3.5.** Valores estimados de IMFP para los catalizadores basados en Cu, Zn y Ga .....86

**Tabla 3.6.** Valores estimados de IMFP para los catalizadores basados en Pd, Cu y ZrO<sub>2</sub>.....86

<b>Tabla 3.7.</b> Valores estimados de IMFP para el catalizador CeCu.....	87
<b>Tabla 3.8.</b> Valores estimados de IMFP en los experimentos llevados a cabo en XPS a escala de laboratorio utilizando una fuente de radiación incidente $AlK\alpha$ (1486.6 eV).....	87
<b>Tabla 3.9.</b> Valores del factor de sensibilidad utilizados en el programa casaXPS para los experimentos llevados a cabo en la estación APXPS del sincrotrón ALBA .....	89
<b>Tabla 3.10.</b> Valores del factor de sensibilidad utilizados en el programa casaXPS para la cuantificación en XPS a escala de laboratorio utilizando una radiación incidente $AlK\alpha$ (1486.6 eV) .....	90
<b>Tabla 3.11.</b> Valores de profundidad estimados para los experimentos realizados en XPS a escala de laboratorio.....	90
<b>Tabla 3.12.</b> Valores de profundidad estimados para los experimentos realizados en la estación APXPS del sincrotrón ALBA .....	91
<b>Tabla 4.1.</b> Resultados catalíticos y caracterización físico-química de los catalizadores CuZnGa, CuZnGa-OH y G66-MR .....	102
<b>Tabla 4.2.</b> Energías de ligadura (BE, eV) de los niveles internos $Zn2p_{3/2}$ , $Ga2p_{3/2}$ y $Cu2p_{3/2}$ a diferente profundidad de muestra del catalizador CuZnGa en condiciones in situ de reducción ( $H_2$ , 2.5 mbar) y de MSR (1.0 mbar MeOH + 1.5 mbar $H_2O$ ) en estado estacionario (tras 3 h) .....	104
<b>Tabla 4.3.</b> Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS del espectro APXPS de la fase gas del nivel interno O1s analizado a una energía de fotón incidente $h\nu = 800$ eV en MSR a 180 °C sobre el catalizador CuZnGa y valores de la relación entre áreas $CO_2/H_2O$ y $CO_2/MeOH$ .....	110
<b>Tabla 4.4.</b> Valores de presiones relativas extraídas del análisis del espectro de masas del catalizador CuZnGa sometido a condiciones de MSR a 180 °C (2 h) .....	111
<b>Tabla 4.5.</b> Relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga del catalizador CuZnGa en reducción y en MSR a una profundidad de análisis de 2.0 nm .....	111
<b>Tabla 4.6.</b> Energías de ligadura (BE, eV) de los niveles internos $Zn2p_{3/2}$ , $Ga2p_{3/2}$ y $Cu2p_{3/2}$ a diferente profundidad de muestra del catalizador CuZnGa-OH en condiciones in situ de reducción ( $H_2$ , 2.5 mbar) y de MSR (1.0 mbar MeOH + 1.5 mbar $H_2O$ ) en estado estacionario (tras 3 h).....	112

## 8. Anexos

---

<b>Tabla 4.7.</b> Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS del espectro APXPS de la fase gas del nivel interno O1s analizado a una energía de fotón incidente $h\nu = 800$ eV en MSR a 180 °C sobre el catalizador CuZnGa-OH y valores de la relación entre áreas CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub> /MeOH.....	114
<b>Tabla 4.8.</b> Valores de presiones relativas extraídas del análisis del espectro de masas del catalizador CuZnGa-OH sometido a condiciones de MSR a 180 °C (2 h).....	115
<b>Tabla 4.9.</b> Relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga del catalizador CuZnGa-OH en reducción y en MSR a una profundidad de análisis de 2.0 nm .....	116
<b>Tabla 4.10.</b> Energías de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Zn2p <sub>3/2</sub> y Cu2p <sub>3/2</sub> a diferente profundidad de muestra del catalizador comercial G66-MR en condiciones in situ de reducción (H <sub>2</sub> , 2.5 mbar) y de MSR (1.0 mbar MeOH + 1.5 mbar H <sub>2</sub> O) en estado estacionario (tras 3 h) .....	117
<b>Tabla 4.11.</b> Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS del espectro APXPS de la fase gas del nivel interno O1s analizado a una energía de fotón incidente $h\nu = 800$ eV en MSR a 180 °C sobre el catalizador comercial G66-MR y valores de la relación entre áreas CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub> /MeOH .....	120
<b>Tabla 4.12.</b> Valores de presiones relativas extraídas del análisis del espectro de masas del catalizador comercial G66-MR sometido a condiciones de MSR a 180 °C (2 h) .....	121
<b>Tabla 4.13.</b> Relación atómica Cu/Zn del catalizador comercial G66-MR en reducción y en MSR a una profundidad de 2.0 nm.....	121
<b>Tabla 4.14.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p <sub>3/2</sub> , parámetro auger ( $\alpha$ , eV) y relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga, extraídos de los espectros XPS adquiridos a una energía de fotón incidente $h\nu = 1486.6$ eV, del catalizador CuZnGa expuesto a ciclos secuenciales de MeOH y H <sub>2</sub> O.....	125
<b>Tabla 4.15.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p <sub>3/2</sub> , parámetro auger ( $\alpha$ , eV) y relación atómica Cu/Zn, Cu/Ga y Zn/Ga, extraídos de los espectros XPS adquiridos a una energía de fotón incidente $h\nu = 1486.6$ eV, del catalizador CuZnGa-OH expuesto a ciclos secuenciales de MeOH y H <sub>2</sub> O .....	126
<b>Tabla 5.1.</b> Propiedades físico-químicas de los soportes, catalizadores monometálicos y bimetálicos .....	145

<b>Tabla 5.2.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Pd3d <sub>5/2</sub> y Zr3p <sub>3/2</sub> y relación atómica Pd/Zr obtenidos de los espectros XPS analizados a una energía de fotón incidente hv = 1486.6 eV para los catalizadores monometálicos Pd/ZrO <sub>2</sub> -m y Pd/ZrO <sub>2</sub> -c tras reducción y MSR .....	151
<b>Tabla 5.3.</b> Posición de las bandas de IR-CO obtenidas de la deconvolución de los espectros de los catalizadores Pd/ZrO <sub>2</sub> -m y Pd/ZrO <sub>2</sub> -c tras reducción y MSR .....	152
<b>Tabla 5.4.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Pd3d <sub>5/2</sub> y Zr3p <sub>3/2</sub> y relación atómica Pd/Zr obtenidos de los espectros XPS analizados a una energía de fotón incidente hv = 1486.6 eV para los catalizadores bimetalicos tras reducción y MSR .....	160
<b>Tabla 5.5.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p <sub>3/2</sub> y relación atómica Cu/Zr y Pd/Cu obtenidos de los espectros XPS analizados a una energía de fotón incidente hv = 1486.6 eV para los catalizadores bimetalicos tras reducción y MSR .....	161
<b>Tabla 5.6.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) de los niveles internos Pd3d <sub>5/2</sub> y Zr3p <sub>3/2</sub> obtenidos de los espectros APXPS analizados a una energía de fotón incidente hv = 500 eV para los catalizadores bimetalicos en condiciones in situ de reducción y MSR.....	163
<b>Tabla 5.7.</b> Valores de energía de ligadura (BE, eV) del nivel interno Cu2p <sub>3/2</sub> y de energía cinética (KE, eV) de los electrones auger CuLVV obtenidos de los espectros APXPS analizados a una energía de fotón incidente hv = 1150 eV para los catalizadores bimetalicos en condiciones in situ de reducción y MSR.....	165
<b>Tabla 5.8.</b> Relación atómica Pd/Zr, Cu/Zr y Pd/Cu, a una profundidad de análisis de 1.5 nm, calculada a partir de los espectros APXPS analizados a una energía de fotón incidente hv = 500 eV para los niveles internos Pd3d+Zr3p y hv = 1150 eV para el nivel Cu2p de los catalizadores bimetalicos en condiciones in situ de reducción y MSR .....	167
<b>Tabla 5.9.</b> Área de las componentes ajustadas en el programa casaXPS de los espectros APXPS de los niveles internos O1s y C1s de la fase gas analizados a una energía de fotón incidente hv = 700 eV y hv = 500, respectivamente, y relación de áreas CO <sub>2</sub> /CO.....	169
<b>Tabla 5.10.</b> Valores extraídos del análisis del espectro de masas de los catalizadores bimetalicos sometidos a condiciones de MSR a 180 °C (1 h) en la estación APXPS.....	170
<b>Tabla 5.11.</b> Valores relativos de corriente extraídos del análisis del espectro de masas de los catalizadores bimetalicos sometidos a condiciones in situ de MSR en la celda IR a 180 °C (1 h) .....	173

## 8. Anexos

---

<b>Tabla 6.1.</b> Composición química del catalizador CeCu.....	185
<b>Tabla 6.2.</b> Propiedades texturales del sólido CeCu.....	186
<b>Tabla 6.3.</b> Presiones parciales utilizadas de cada reactivo para cada experimento .....	188
<b>Tabla 6.4.</b> Valores de BE y de FWHM (eV) de las componentes ajustadas de los espectros APXPS del nivel interno Ce3d y porcentaje de especies Ce <sup>3+</sup> y Ce <sup>4+</sup> bajo condiciones de reducción a 360 °C en los experimentos: MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2.....	192
<b>Tabla 6.5.</b> Valores de BE y de FWHM (eV) de las componentes ajustadas de los espectros APXPS del nivel interno Ce3d y porcentaje de especies Ce <sup>3+</sup> y Ce <sup>4+</sup> bajo condiciones de reacción MD, MO 5:1, MO 3:1, MO 1:1 y MO 1:2 a 360 °C.....	193
<b>Tabla 6.6.</b> Valores de la cuantificación relativa de Ce y Cu y porcentaje de especies de Ce <sup>3+</sup> y Ce <sup>4+</sup> en condiciones de oxidación (correspondientes al experimento MO 1:1), reducción y reacción. ..	196
<b>Tabla 6.7.</b> Energías de enlace (BE, eV) correspondientes a los reactivos y productos extraídos del análisis de los espectros APXPS para los diferentes experimentos (mismos valores).....	197
<b>Tabla 6.8.</b> Valores de área (normalizada) de las componentes ajustadas de los espectros APXPS de la fase gas de los niveles O1s y C1s .....	199
<b>Tabla 6.9.</b> Valores de presiones relativas de los productos (normalizadas a la presión de partida del MeOH) y conversión de MeOH ( $X_{MeOH}$ ) a diferentes tiempos de reacción (t=0 min, 15 min, 1h, 2h y 3h), donde t = 0 min es el momento en el que los reactivos alcanzan la temperatura de reacción (360 °C). .....	204
<b>Tabla 6.10.</b> Concentración atómica de Cu y Ce en el catalizador CeCu en los experimentos MO 1:1 y MO 1:1 DIF, relación Cu/Ce y porcentaje de especies Ce <sup>3+</sup> y Ce <sup>4+</sup> .....	210
<b>Tabla 6.11.</b> Valores de presiones relativas (normalizadas a la presión de MeOH inicial) y conversión de MeOH ( $X_{MeOH}$ ) a diferentes tiempos de reacción (t=0 min, 15 min, 1h, 2h y 3h), donde t = 0 min es el momento en el que los reactivos alcanzan la temperatura de reacción (360 °C) .....	213

## 8.4. ANEXO IV: Abreviaturas

- ALS – Sincrotrón “Advanced Light Source”, Berkeley
- APXPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X a presión cercana a la atmosférica (o en condiciones moderadas de reacción)
- BE (o  $E_B$ ) – Energía de ligadura o de enlace
- BESSY – Sincrotrón de Berlín
- CCD – Dispositivo de carga acoplada
- DTGS – detector basado en sulfato de triglicina deuterado
- EELS – Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones
- EERR – Energías Renovables
- E-TEM – Microscopía de transmisión ambiental
- EU – Unión Europea
- EXAFS – Estructura fina de absorción de rayos X extendida ( $h\nu = 150\text{-}2000\text{ eV}$ )
- FIR – Infrarrojo lejano
- FTIR – Espectrofotómetro de transformada de Fourier
- FT-RAIRS – Espectroscopía infrarroja de absorción de reflexión por transformada de Fourier
- FWHM – Anchura de pico a mitad de altura
- GC – Cromatografía de gases
- GISAXS – Dispersión de rayos X a ángulo bajo de incidencia
- GL (X) – Función simétrica Gaussiana-Lorentziana, siendo X el porcentaje de contribución Lorentziana
- HPCR – Reactor catalítico de alta presión
- HP-STM – Microscopía de efecto túnel de alta presión
- HR-TEM – Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
- $h\nu$  – energía de fotón incidente
- IMFP – Longitud de atenuación (o recorrido medio) de los electrones
- IR – Espectroscopía infrarroja
- JCPDS – Comité Mixto sobre Normas de Difracción de Polvo (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”)
- KE (o  $E_K$ ) – Energía cinética
- LEED – (equipo de) difracción de electrones de baja energía
- MD – Descomposición de metanol
- MeOH – Metanol
- MIR – Infrarrojo medio
- MO – Oxidación de metanol
- MS – Espectroscopía de masas

## 8. Anexos

---

MSR – Reformado de metanol con vapor de agua

NAPP – Estación APXPS del sincrotrón ALBA

NEXAFS – Estructura fina de absorción de rayos X cerca del borde ( $h\nu = 5-150$  eV)

NIR – Infrarrojo cercano

OMSR – Reformado oxidativo de metanol

OSS – Especies de oxígeno en capas intermedias

PDF – Dispersión total o función de distribución de pares

PEM (FC) – (Pilas de combustibles de) membrana de intercambio de protones

PID – Controlador proporcional, controlador y derivativo

POM – Oxidación parcial de metanol

RGA – Analizador residual de gases

RSF (o S) – Factor de sensibilidad

RT – Temperatura ambiente

RWGS – Reacción “reverse water gas shift”

SEM – Microscopía electrónica de barrido

SMSI – Fuerte interacción metal soporte (“Strong metal support interaction”)

TAP – Análisis temporal de productos

TOX – Oxidación total de CO

TPD – Temperatura programa de desorción

TPP-2M – Fórmula desarrollada por Tanuma, Poweel y Penn para el cálculo del IMFP

TPR – Temperatura programada de reducción

UE – Unión Europea

UHV – Ultra alto vacío

UPS – Espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta

USA – Estados Unidos

WGS – Reacción “water gas shift”

XAS – Espectroscopia de absorción de rayos X

XFEL – Láser de electrones libres de rayos X europeo, Hamburgo

XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

XRD – Difracción de rayos X

$\alpha$  – Parámetro auger

$\sigma$  – Sección transversal

$\Phi_s$  – Función de trabajo de la muestra