

## ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ $\text{CuZnO}_x$

**Κ. Παπαγεωργίου<sup>1</sup>, Α. Ζήνδρου<sup>2</sup>, Ι. Δελγιαννάκης<sup>2</sup>, W. Gac<sup>3</sup>, Γ. Παπαβασιλείου<sup>4\*</sup>**

<sup>1</sup> Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

<sup>2</sup> Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 45110, Ελλάδα

<sup>3</sup> Faculty of Chemistry, Maria-Curie Skłodowska University, 3 M. Curie-Skłodowska Sq., 20-031 Lublin, Poland

<sup>4</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

(\*[ipapavas@upatras.gr](mailto:ipapavas@upatras.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν καταλύτες  $\text{CuZnO}_x$  παρασκευασμένοι είτε υδροθερμικά, είτε με την τεχνολογία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας (Flame Spray Pyrolysis). Οι καλύτεροι εξ' αυτών τροποποιήθηκαν χημικά με οξειδία μετάλλων  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$ ). Χαρακτηρίστηκαν με ένα πλήθος φυσικοχημικών τεχνικών, ενώ ως καταλύτης αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικός  $\text{CuZnAlO}_x$  (HiFuel R120). Μέσω (in-situ) φασματοσκοπικών μετρήσεων μελετήθηκαν τα επιφανειακά και ενδιάμεσα χημικά είδη που σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διεργασία αναμόρφωσης της μεθανόλης με ατμό, και καθορίζουν τα μηχανιστικά μονοπάτια του κάθε καταλύτη. Η κυρίαρχη διαδρομή εμφανίζεται να είναι η διαδρομή μέσω σχηματισμού φορμικού οξέος, το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ .

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Υδρογόνο, Αναμόρφωση Μεθανόλης, Κυψελίδες καυσίμου, Καταλύτες χαλκού, -DRIFTS.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

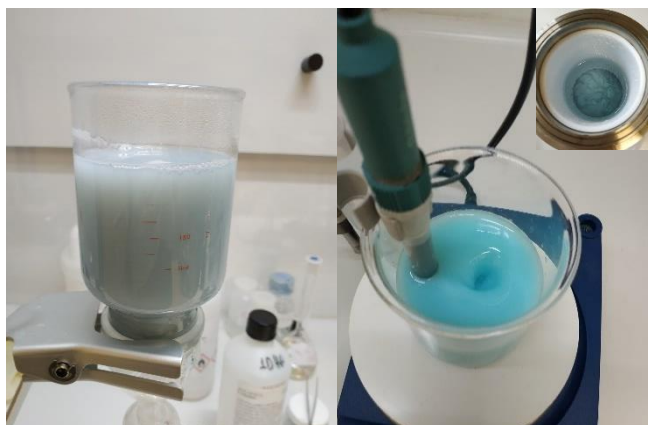
Η ραγδαία αύξηση των ενεργειακών αναγκών, οι οικονομικές εξαρτήσεις από τα ορυκτά καύσιμα, η κλιματική αλλαγή και η επιτακτική ανάγκη για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου έως το 2030, σε συνδυασμό με τον ευρωπαϊκό στόχο για απανθρακοποίηση έως το 2050, έχουν στρέψει το επιστημονικό ενδιαφέρον προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τις τεχνολογίες υδρογόνου. Το πράσινο υδρογόνο, παραγόμενο μέσω ηλεκτρόλυσης νερού, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (πχ. φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες), αποτελεί ιδανική επιλογή, θέτοντας όμως ζητήματα βελτιστοποίησης όσον αφορά την αποθήκευση και μεταφορά του, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος παραγωγής. Η μεθανόλη, ως φορέας υδρογόνου, προσφέρεται ως εναλλακτική λύση, παρουσιάζοντας πλεονεκτήματα ασφάλειας, ευκολίας διαχείρισης και αποθήκευσης. Η παραγωγή της μπορεί να γίνει είτε από βιομάζα, είτε βιομηχανικά από αέριο σύνθεσης (syngas). Η αναμόρφωση μεθανόλης με ατμό (Methanol Steam Reforming – MSR) αποτελεί μια εδραιωμένη βιομηχανική διεργασία που υλοποιείται στους 200-300°C με καταλύτες βασισμένους σε  $\text{Cu/ZnO}$ , με υψηλή εκλεκτικότητα προς  $\text{H}_2$  και ελάχιστη προς το ανεπιθύμητο  $\text{CO}$ . Η σύντηξη του μεταλλικού χαλκού, αν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι υψηλή, αλλά και η πυροφορικότητά του αν εκτεθεί σε ατμόσφαιρα αέρα μετά την αντίδραση, αποτελούν τα κύρια μειονεκτήματα των καταλυτών χαλκού για την παραγωγή υδρογόνου από τη μεθανόλη. Η υψηλή διασπορά της ενεργής φάσης του μεταλλικού χαλκού, σε συνδυασμό με την νανοδόμηση του οξειδίου του ψευδαργύρου, δύναται να αποτελέσουν κομβικά σημεία για την επίτευξη σταθερής και υψηλής καταλυτικής ενεργότητας. Η τροποποίηση αυτή δύναται να επιτρέψει την λειτουργία των καταλυτών σε θερμοκρασίες <200°C, ελαχιστοποιώντας τα φαινόμενα σύντηξης, και διευκολύνοντας την ενσωμάτωσή τους σε συστήματα κυψελίδων καυσίμου που λειτουργούν σε αντίστοιχη θερμοκρασιακή περιοχή [1, 2].

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

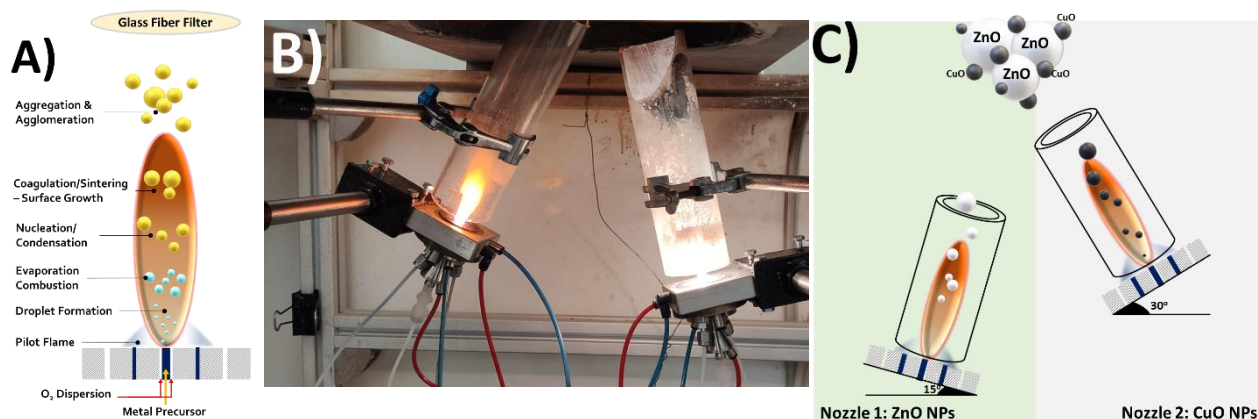
**Σύνθεση καταλυτών CuZnOx:** Καταλύτες οξειδίων χαλκού-ψευδαργύρου (40-60 wt.%) παρασκευάστηκαν μέσω της Υδροθερμικής Μεθόδου (HTM), σε ένα εύρος θερμοκρασιών 120-180°C για 24h, χρησιμοποιώντας καυστικό (NaOH) ή ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ως παράγοντες καταβύθισης. Αρχικά, οι πρόδρομες νιτρικές ενώσεις (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) διαλύθηκαν σε 1D H<sub>2</sub>O εντός ξεχωριστών δοχείων ζέσεως, υπό ήπια συνεχή ανάδευση. Τα δύο διαλύματα αναμίχθηκαν και ο εκάστοτε παράγοντας καταβύθισης προστέθηκε στάγδην μέχρις ότου επιτευχθεί σταθερό pH 7±0.1. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρθηκε εντός δοχείου Teflon, προσαρμοσμένου στο αυτόκλειστο ανοξείδωτο ατσάλινο τμήμα του υδροθερμικού αντιδραστήρα, όπου και παρέμεινε στη θερμοκρασία προτίμησης για διάστημα 24h υπό σταθερή πίεση. Μετά το πέρας της υδροθερμικής κατεργασίας, το διάλυμα με το σχηματιζόμενο στερεό διηθήθηκε υπό κενό με συνεχείς εκπλύσεις με 1D H<sub>2</sub>O μέχρις ότου επιτευχθεί ξανά pH 7. Το στερεό προϊόν ξηράνθηκε στους 70°C για 12h και τέλος πυρώθηκε στους 300°C για 2h.

Η τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (Flame Spray Pyrolysis – FSP) χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων αλλά και υποοξειδίων μετάλλων υψηλής καθαρότητας με ελεγχόμενα χαρακτηριστικά (μέγεθος, σύσταση, καθαρότητα, κρυσταλλικότητα)<sup>[3]</sup>. Πρόκειται για μια εξαιρετικά υποσχόμενη και ευέλικτη τεχνική για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σε μεγάλες ποσότητες (kg/h) η οποία έχει καθιερωθεί στη βιομηχανική κλίμακα. Ο μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: i) σχηματισμός των πρώτων σταγονιδίων, ii) εξάτμιση των σταγονιδίων τα οποία προηγουμένως έχουν ψεκαστεί στη φλόγα όπως επίσης και εξάτμιση του διαλύτη, iii) δημιουργία των πρώτων πυρήνων λόγω συμπύκνωσης η οποία συμβαίνει εξαιτίας της σύγκρουσης των σωματιδίων όπου και αναπτύσσονται φυσικές δυνάμεις συνοχής και δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί, iv) περαιτέρω ανάπτυξη των σωματιδίων εξαιτίας φαινομένων συσσωμάτωσης και v) σχηματισμός στερεών σωματιδίων τα οποία σχηματίζονται μέσω φυσικών δυνάμεων συνοχής (agglomerates) ή μέσω ισχυρά χημικών δεσμών (aggregates) τα οποία συλλέγουμε με τη βοήθεια ενός φίλτρου ινών υάλου σε μορφή σκόνης (Εικόνα 2A).

Καταλύτες που περιέχουν δυο ή περισσότερα οξείδια μετάλλων παίζουν σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση. Η τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας έχει αναδειχθεί ως δυναμική τεχνική για τη σύνθεση νανοετεροδομών ή μεικτών πολυμεταλλικών συστημάτων με σκοπό την καταλυτική εφαρμογή. Εξέλιξη της κλασικής τεχνικής FSP για τη σύνθεση ετεροδομών αποτελεί η τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας διπλής κεφαλής (Double Nozzle FSP - DN-FSP) (Εικόνες 2B και 2C) η οποία βασίζεται στον ίδιο μηχανισμό σχηματισμού νανοσωματιδίων όπως περιγράψαμε παραπάνω μέσω της οποίας έγινε σύνθεση νανοετεροδομών οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με διαφορετικές φορτίσεις οξειδίου του χαλκού (CuO), ανάλογες της φόρτισης οξειδίων μετάλλων (dopants) M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M= Ga, Al).



**Εικόνα 1:** Διήθηση του διαλύματος μετά την υδροθερμική κατεργασία (αριστερά). Απεικόνιση της προετοιμασίας πριν την κατεργασία στο αυτόκλειστο δοχείο (δεξιά και ένθετο).



**Εικόνα 2:** (A) Διεργασία σχηματισμού σωματιδίων στη φλόγα. (B-C) Τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας διπλής κεφαλής (DN-FSP). Πειραματική διάταξη DN-FSP Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Uoi), η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανοκαταλυτών βασισμένων σε ZnO-CuO.

Σε αυτή την εργασία παρασκευάστηκαν διαλύματα των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων Zn και Cu με τετραϋδροφουράνιο (τελική συγκέντρωση 1 M), τα οποία εισήλθαν στις κεφαλές 1 και 2 (Εικόνες 2B και 2C) μέσω αντλίας σύριγγας, με ρυθμό 7 mL/min και 4 mL/min, και 2 bar πίεση αντίστοιχα. Τα μίγματα αναφλέχθηκαν και διατηρήθηκαν φλεγόμενα μέσω μίγματος  $O_2/CH_4$ . Οι κεφαλές (burners) τοποθετήθηκαν σε αποστάσεις από το φίλτρο συλλογής, 68 cm και 58 cm, υπό γωνία  $15^\circ$  και  $30^\circ$  αντιστοίχως, διατηρώντας την έσω (μεταξύ των κεφαλών) απόσταση σταθερή στα 18 cm. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε στις περιπτώσεις χημικής τροποποίησης με  $MxOy$  ( $M = Ga, Al$ ), διαλύματα των οποίων εισήλθαν στην ίδια κεφαλή/φλόγα με την ενεργό φάση. Μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, τα καταλυτικά υλικά συγκεντρώθηκαν στο φίλτρο συλλογής μέσω αντλίας κενού. Αξίζει να σημειωθεί πως η παραπάνω τεχνική σύνθεσης καταλυτών δεν απαιτεί περαιτέρω ξήρανση ή πύρωση.

**Καταλυτικές Μελέτες:** Όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν από τις παραπάνω τεχνικές, μελετήθηκαν σε συνθήκες αναμόρφωσης της μεθανόλης με ατμό, υπό αέριο μίγμα, στο θερμοκρασιακό εύρος  $160-280^\circ C$  με το εξής πρωτόκολλο:  $W = 300$  mg, συνολική ροή  $F_{total} = 70$  cc/min, λόγος ατμού προς μεθανόλη  $S/C = 1.5$ ,  $MeOH = 6.5\%$ . Οι καταλύτες με την μεγαλύτερη ενεργότητα για την παραγωγή υδρογόνου, και τη μικρότερη εκλεκτικότητα προς CO, μελετήθηκαν σε διάφορους λόγους  $S/C$  και με πυκνότερα μίγματα μεθανόλης/νερού. Οι καλύτεροι εξ αυτών εξετάστηκαν ως προς την καταλυτική σταθερότητα από 30 έως 500 h σε συνθήκες αναμόρφωσης της μεθανόλης με ατμό με  $F_{total} = 35$  cc/min,  $S/C = 1.1$ ,  $MeOH = 15\%$ ,  $T = 220^\circ C$ . Σε όλες τις περιπτώσεις, ως καταλύτης αναφοράς επιλέχθηκε ο εμπορικός HiFuel R120.

**Φυσικοχημικές Τεχνικές:** Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), Ρόφηση/Εκρόφηση Αζώτου (Μέθοδοι B.E.T., B.J.H.), Φασματοσκοπία Raman, Ηλεκτρονιακές Μικροσκοπίες (SEM, TEM), Θερμοκρασιακά-προγραμματιζόμενη αναγωγή υδρογόνου ( $H_2$ -TPR) και εκρόφηση ( $H_2$ -TPD), Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy - DRIFTS)

**In-situ DRIFTS:** Μελέτες in-situ DRIFTS πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα FT-IR το οποίο περιείχε αυτοματοποιημένη μονάδα δειγματοληψίας αερίων και ατμών (Medson), φασματόμετρο FT-IR (Nicolet 6700, Thermo Scientific: UMCS) και θάλαμο αντίδρασης υψηλών θερμοκρασιών Praying Mantis (Harrick) με παράθυρα από ZnSe και θερμοζεύγη τύπου-K. Συγκεκριμένα, ελέγχθηκε η συμπεριφορά των καταλυτών υπό συνθήκες ρόφησης-εκρόφησης CO, μεθανόλης (MeOH) και

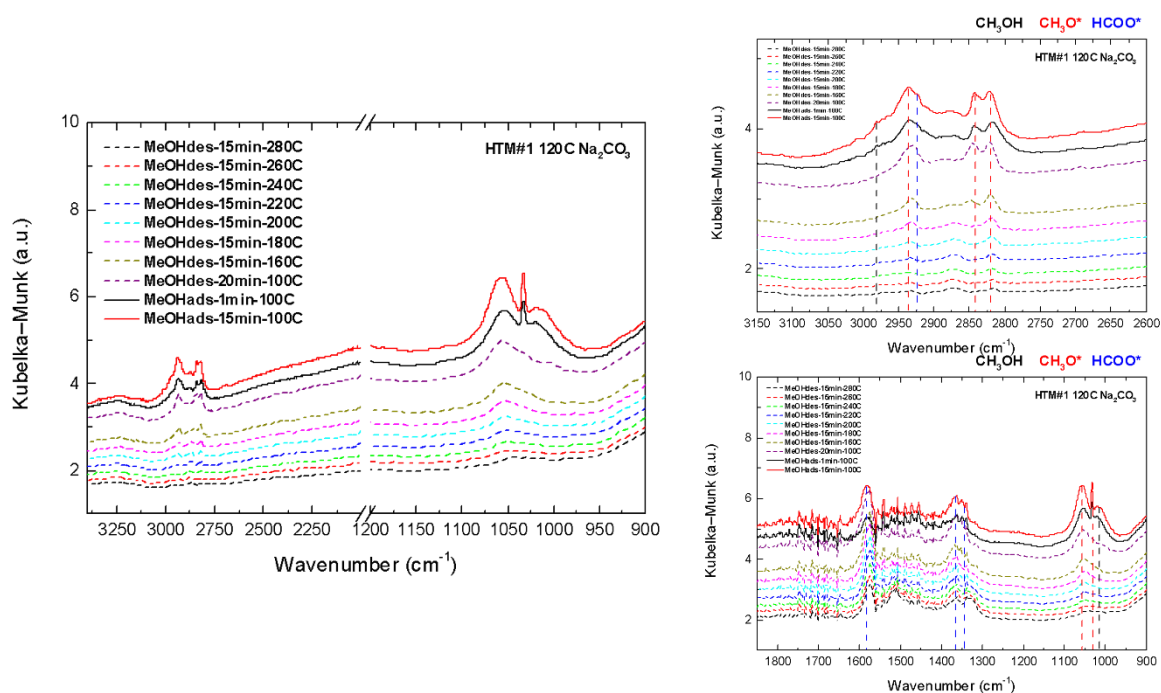
μελετήθηκαν τα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης υπό συνθήκες αναμόρφωσης της μεθανόλης με ατμό (in-situ MSR). Ένας ανιχνευτής MCTA, ο οποίος ψύχεται με υγρό άζωτο, χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των φασμάτων DRIFTS. Το εύρος των μετρήσεων ήταν  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  με ανάλυση  $4\text{ cm}^{-1}$ . Το σήμα του υποβάθρου καταγράφηκε μέσω KBr.

Η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη (50 mg) τοποθετήθηκε εντός του ειδικού δειγματοφορέα στο θάλαμο της αντίδρασης και το πρωτόκολλο είχε ως εξής: οι καταλύτες ανήχθησαν υπό ατμόσφαιρα  $\text{H}_2/\text{Ar}$  στους  $T = 280^\circ\text{C}$  για 1 h. Μετά το πέρας της αναγωγής, το σύστημα ψύχθηκε υπό ροή Ar. Στην περίπτωση των μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης CO, η θερμοκρασία του συστήματος μειώθηκε μέχρι τους  $20^\circ\text{C}$ . Ακολούθησε η προσρόφηση του CO από αέριο ρεύμα που αποτελούνταν από μίγμα 1% CO/He ( $30\text{ cc/min}$ ) και Ar ( $5\text{ cc/min}$ ) για 30 min. Έπειτα, η ροή άλλαξε σε καθαρό Ar και τα φάσματα DRIFTS συλλέχθηκαν σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

Σε ότι αφορά τις μελέτες ρόφησης-εκρόφησης MeOH, οι καταλύτες ανήχθησαν όπως περιγράφεται παραπάνω και το σύστημα ψύχθηκε μέχρι τους  $100^\circ\text{C}$  υπό ροή Ar. Η προσρόφηση της μεθανόλης (συνολική διάρκεια: 30 min) έγινε στην ίδια θερμοκρασία μέσω παροχής αέριου ρεύματος Ar σε ειδικό δοχείο μεθανόλης, το οποίο βρισκόταν σε ελεγχόμενη θερμοκρασία ( $T = 8^\circ\text{C}$ ). Προκειμένου να αποφευχθεί συμπύκνωση ατμών εντός του θαλάμου αντίδρασης, οι εσωτερικές και εξωτερικές γραμμές του τελευταίου θερμαίνονταν σε όλη τη διάρκεια της μελέτης. Μετά το τέλος της προσρόφησης, η ροή άλλαξε σε καθαρό Ar και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τις μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης του CO. Για τις in-situ MSR μελέτες, ένα μίγμα νερού και μεθανόλης ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ) με μοριακή αναλογία 1.5 εισήχθη με τη βοήθεια ρεύματος Ar από ξεχωριστά δοχεία των υγρών αντιδρώντων, στα προ-ανηγμένα δείγματα.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

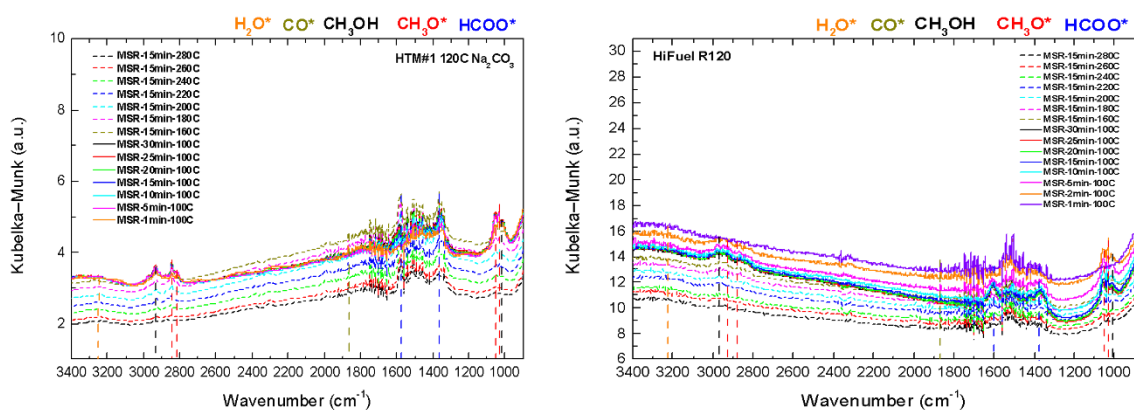
Για την ερμηνεία του μηχανισμού της αντίδρασης MSR επί καταλυτών βασισμένων στον χαλκό έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία τρία διαφορετικά μονοπάτια <sup>[4, 5]</sup>, τα οποία ως κύριες ενδιάμεσες ενώσεις περιλαμβάνουν  $\text{CO}^*$ , μυρμηκικό μεθυλεστέρα <sup>[6]</sup> ( $\text{HCOOCH}_3^*$ ) και φορμικά είδη <sup>[7]</sup> ( $\text{HCOO}^*$ ).





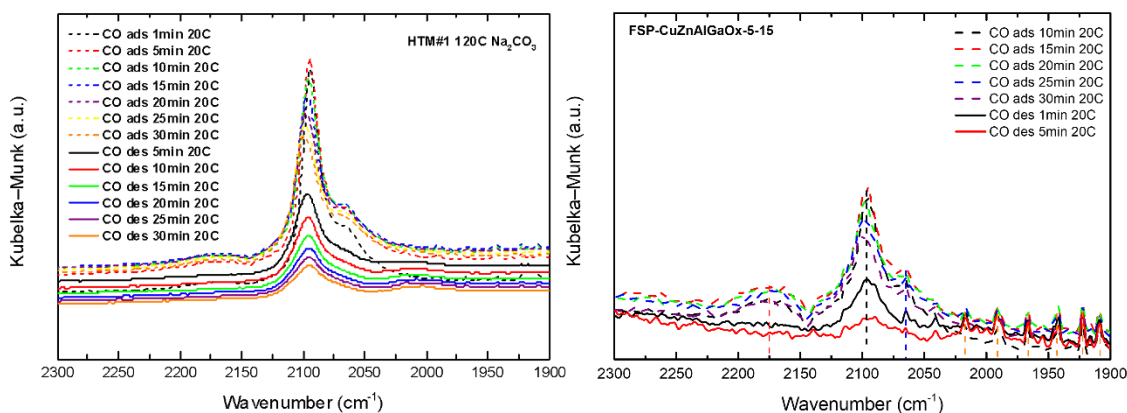
**Σχήμα 1:** Χαρακτηριστικά φάσματα DRIFTS ρόφησης μεθανόλης επί υδροθερμικά παρασκευασμένου καταλύτη.

Στην παρούσα εργασία, μετά την έκθεση των καταλυτών σε ατμούς μεθανόλης (MeOH-DRIFTS, Σχήμα 1) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που σχετίζονται με τη διασπαστική ρόφηση της μεθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, εκτός των χαρακτηριστικών κορυφών, παρατηρούνται επίσης κορυφές που αποδίδονται στην διασπαστική ρόφηση της μεθανόλης σε μεθόξυ- και φορμικά είδη, κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και συμβαίνει ιδιαίτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπό ατμόσφαιρα αδρανούς (Ar), τα σήματα των παραπάνω κορυφών μειώνονται προοδευτικά.



**Σχήμα 2:** Φάσματα *in-situ* MSR επί χαρακτηριστικού καταλύτη παρασκευασμένου υδροθερμικά (αριστερά) και του εμπορικού καταλύτη αναφοράς HiFuel R120 (δεξιά).

Οι κορυφές των ανωτέρω ενδιάμεσων ενώσεων εμφανίζονται ομοίως και κατά την εισαγωγή μίγματος H<sub>2</sub>O/MeOH (*in-situ* MSR-DRIFTS, Σχήμα 2). Συμπερασματικά, όλοι οι καταλύτες που μελετήθηκαν υπό συνθήκες CO-DRIFTS, MeOH-DRIFTS και *in-situ* MSR, εμφανίζουν χαρακτηριστικά που υποδηλώνουν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης ακολουθεί την αφυδρογόνωση της μεθανόλης σε CH<sub>3</sub>O\* και το σχηματισμό ειδών HCOO\* εκ των οποίων θα προκύψει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Ιδιαίτερα στις υψηλότερες θερμοκρασίες, εμφανίζεται CO, λόγω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης νερού-ατμού (*r*-WGS), χωρίς όμως να παρατηρούνται άλλα είδη καρβονυλίων (CO-DRIFTS, Σχήμα 3).



**Σχήμα 3:** Χαρακτηριστικά φάσματα ρόφησης/εκρόφησης -CO επί καταλυτών παρασκευασμένων υδροθερμικά (αριστερά) και μέσω της DN-FSP (δεξιά).

Μέσω της προσρόφησης CO\* (Σχήμα 3), επιβεβαιώνονται οι ενεργές θέσεις (active sites) των καταλυτών, μέσω είτε του γραμμικά προσροφημένου CO, περί των  $\sim 2065\text{cm}^{-1}$  επί Cu (111) και  $\sim 2095\text{cm}^{-1}$  επί Cu (110), είτε «γεφυρωτά» προσροφημένου CO περί των  $\sim 2017\text{cm}^{-1}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις το προσροφημένο CO στους 20°C εκροφάται εύκολα και γρήγορα υπό ροή αδρανούς. Επίσης, μέσω των ηλεκτρονιακών συνεισφορών των γειτονικά προσροφημένων ειδών CO, περί των  $\sim 1991\text{-}1908\text{cm}^{-1}$  έχουμε μια παραπάνω ένδειξη της νανοδόμησης των καταλυτικών συστημάτων, συνδυαστικά με τα αποτελέσματα άλλων φυσικοχημικών τεχνικών (Raman, XRD, προσρόφηση/εκρόφηση N<sub>2</sub>).

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «2η Προκήρυξη ερευνητικών έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για την ενίσχυση Μεταδιδακτορικών Ερευνητών/τριών» (Αριθμός Έργου: 1013).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K. Kappis, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, Methanol Reforming Processes for Fuel Cell Applications, *Energies*, 2021.
- [2] J. Papavasiliou, C. Schütt, G. Kolb, S. Neophytides, G. Avgouropoulos, Technological aspects of an auxiliary power unit with internal reforming methanol fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 44(25) (2019) 12818-12828. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.136>.
- [3] M. Solakidou, Y. Georgiou, Y. Deligiannakis, Double-Nozzle Flame Spray Pyrolysis as a Potent Technology to Engineer Noble Metal-TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalysts for Efficient H<sub>2</sub> Production, *Energies* 14(4) (2021) 817. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en14040817>.
- [4] J. Schumann, J. Kröhnert, E. Frei, R. Schlögl, A. Trunschke, IR-Spectroscopic Study on the Interface of Cu-Based Methanol Synthesis Catalysts: Evidence for the Formation of a ZnO Overlayer, *Top. Catal.* 60(19) (2017) 1735-1743. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0850-9>.
- [5] F.C.F. Marcos, F.M. Cavalcanti, D.D. Petrolini, L. Lin, L.E. Betancourt, S.D. Senanayake, J.A. Rodriguez, J.M. Assaf, R. Giudici, E.M. Assaf, Effect of operating parameters on H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> conversion to methanol over Cu-Zn oxide supported on ZrO<sub>2</sub> polymorph catalysts: Characterization and kinetics, *Chem. Eng. J.* 427 (2022) 130947. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130947>.
- [6] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Steady-state isotopic transient kinetic analysis of steam reforming of methanol over Cu-based catalysts, *Appl. Catal., B* 88(3) (2009) 490-496. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.018>.
- [7] K. Ploner, M. Watschinger, P.D. Kheyrollahi Nezhad, T. Götsch, L. Schlicker, E.-M. Köck, A. Gurlo, A. Gili, A. Doran, L. Zhang, N. Köwitsch, M. Armbrüster, S. Vanicek, W. Wallisch, C. Thurner, B. Klötzer, S. Penner, Mechanistic insights into the catalytic methanol steam reforming performance of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts by in situ and operando studies, *J. Catal.* 391 (2020) 497-512. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.018>.