

# Cu-Ni/Zn 催化剂甲醇裂解机理原位 XPS 研究\*

席靖宇 王志飞 王卫平 吕功煊

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘要** 利用原位 XPS 和 TPD-MS 技术研究了 Cu-Ni/Zn 催化剂在甲醇裂解反应中的机理和活性中心. TPD-MS 脱附产物中仅检测到  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ , 而未发现  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}_3$  等其它含氧物种, 说明在  $\text{CH}_3\text{OH}$  裂解过程中仅包括 O-H、C-H 键的断裂, 而不存在 C-O 键的断裂过程. *In-situ* XPS 的研究发现, 在反应温度升高到 200 °C 以上时, Cu/Zn 催化剂中的 Zn 明显被还原, 反映出 Cu/Zn 催化剂失活过程的 Cu-Zn 合金生成过程, 而在 Cu-Ni/Zn 催化剂中未观察到 Zn 的还原, 且表面出现  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  共存的现象.  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^0$  很可能共同构成催化剂表面的活性中心,  $\text{Cu}^+$  应该是在甲醇裂解反应过程中形成的中间态. 产物氢从 Cu-Ni/Zn 催化剂表面脱附为反应的控速步骤.

**关键词:** 甲醇裂解, 氢气, Cu-Ni/Zn 催化剂, 原位-XPS, 反应机理, 活性中心

**中图分类号:** O643

氢能是理想的清洁能源之一, 其利用的最大障碍在于储存与配给的困难. 甲醇是未来最有希望的高携能燃料, 将其直接裂解即转化为氢气, 可以有效地解决氢能利用存在的困难. 甲醇裂解制氢具有良好的应用前景, 已引起广泛关注, 比如将其直接供给内燃机的燃料或作为燃料电池的前端供氢设备等<sup>[1]</sup>.

甲醇裂解制氢的研究近年来虽取得了较大的进展, 并报导了一些新的催化剂体系<sup>[2-4]</sup>, 但普遍存在的一个问题是反应温度过高, 通常在 300 °C 以上才能表现出较好的活性, 因此有必要进行深入的研究逐渐降低甲醇裂解的反应温度.

鉴于 Cu/ZnO 系催化剂在甲醇裂解反应中的启动温度较低, 但稳定性较差, 我们曾经通过加入第三组分对 Cu/ZnO 催化剂进行改性, 发现适量的 Ni 助剂能非常有效的提高催化剂的性能<sup>[5]</sup>, Cu-Ni/Zn 催化剂的活性和稳定性都明显高于 Cu/Zn 催化剂, 为了对 Ni 助剂的作用从理论上给予解释, 本文通过 *in-situ* XPS、TPD-MS 等表征技术, 对 Cu-Ni/Zn 催化剂表面活性中心和甲醇裂解反应的机理进行了深

入的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

Cu 系催化剂采用共沉淀法制备(催化剂组成以金属元素的质量百分比表示). 将 Cu、Zn、Ni 的硝酸盐按适当比例配成一定浓度的溶液, 在室温下缓慢滴入剧烈搅拌的适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 沉淀完全后, 继续搅拌陈化 2 h, 经抽滤, 洗涤滤液至 pH 值为 7.0. 滤饼在 110 °C 干燥 10 h, 随后于 400 °C 在空气中焙烧 3 h. 所得催化剂前体经压片、打碎、过筛为 40 ~ 60 目备用.

### 1.2 催化剂的表征

在英国 VG ESCALAB 210 型光电子能谱仪上对催化剂的表面组成进行测量并利用原位-XPS 技术研究催化剂的活性中心, 考察甲醇裂解反应的机理. 主真空室基础真空为  $4.5 \times 10^{-9}$  Pa, 用 300 W Mg  $K_\alpha$  射线(1253.6 eV)为激发源, 通能(Pass energy)为 20 eV, 步长 0.08 eV, 以  $\text{C}_{1s} = 285.00$  eV 结合能进行荷电校正.

将催化剂在与用于甲醇裂解反应时相同的条件下进行预还原后,在高纯氮气氛围保护下冷却至室温,取出、研细、压成薄片,然后在其表面小心滴上一小滴  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,先用吸耳球将甲醇液滴在催化剂薄片表面吹均匀,再将甲醇吹干后,将催化剂薄片置于样品托上并移入预抽室预抽一夜,脱去样品表面弱吸附的  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,最后将样品转入真空腔准备测试,真空度为  $5.3 \times 10^{-5}$  Pa.

通过可控制加热温度和速率的样品架对催化剂样品进行加热,分别在 30、50、100、150、200 和 250  $^\circ\text{C}$  等六个温度点采集信号,记录样品的 XPS 谱图.

利用光电子能谱仪上配置的四极杆质谱对升温过程中催化剂表面脱附的产物进行原位检测 (TPD-MS).

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 TPD-MS 研究

Cu/Zn(5/5) 催化剂和 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂的 TPD-MS 结果分别列于表 1 和 2.

从表 1 可以看出,对于 Cu/Zn(5/5) 催化剂,温度低于 100  $^\circ\text{C}$  时,基本上观察不到  $\text{CH}_3\text{OH}$  的信号,随样品温度升高,脱附  $\text{CH}_3\text{OH}$  的信号逐渐加强,但即使温度升高到 250  $^\circ\text{C}$  时,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的信号仍然较弱,说明  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子在催化剂表面的吸附作用较强,不易脱附.  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等物种的信号均随温度的升高而增强,其中  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  的脱附在温度超过 100

$^\circ\text{C}$  以后显著升高; $\text{CO}_2$  的脱附虽然有同样趋势,但与  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  比较,其强度相对较弱. 在整个实验温度范围内,我们没有检测到相关文献中所报导的甲醇裂解反应中可能出现的其它副产物如  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的信号较弱且基本不变(指 MS 计数很小). 另外,我们还注意到在温度升高到 200  $^\circ\text{C}$  以后,  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  三者 in 相对强度方面存在一定的关系,即

$$I_{\text{H}_2} = 2 \times (I_{\text{CO}} + I_{\text{CO}_2})$$

根据  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子中  $\text{H}/\text{C} = 4$  可以进一步证明:在我们的实验条件下,  $\text{CH}_3\text{OH}$  裂解基本上没有  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}_3$  等副产物生成.

从表 2 可以看出,对于 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂,30  $^\circ\text{C}$  时即可观察到较弱的  $\text{CH}_3\text{OH}$  脱附信号,且在实验温度范围内其脱附信号强度均高于相同温度下 Cu/Zn(5/5) 催化剂上的  $\text{CH}_3\text{OH}$  脱附信号强度,说明与 Cu/Zn(5/5) 催化剂比较,  $\text{CH}_3\text{OH}$  在 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂表面更容易脱附.  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等物种在 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂上的脱附信号与 Cu/Zn(5/5) 催化剂一样,均随温度的升高而增强,但  $\text{CO}_2$  的脱附信号强度随温度的升高上升极为缓慢,说明对于 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂,  $\text{CH}_3\text{OH}$  在其表面上反应所生成的  $\text{CO}_2$  副产物比 Cu/Zn(5/5) 催化剂少;而  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  的脱附信号强度则在温度超过 100  $^\circ\text{C}$  以后就远远高于相同温度下的 Cu/Zn(5/5) 催化剂,且随着温度的升高而显著增强,说明在 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂上  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  更容易脱附,从而促进了甲醇裂解反应向正反应方向移动,加速了反应的进行,这可以很好地解释我们以前的研究所得到的关于反应温度对 Cu/Zn(5/5) 和 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂甲醇裂解反应活性影响的结果,即:温度不高于 250  $^\circ\text{C}$  时,  $\text{CH}_3\text{OH}$  在 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂上的转化率远远高于 Cu/Zn(5/5) 催化剂<sup>[5]</sup>. 在整个实验温度范围内,我们同样没有检测到  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}_3$  等副产物,  $\text{H}_2\text{O}$  的信号也基本上不变. 另外,我们注意到在温度升高到 100  $^\circ\text{C}$  以后,  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  两者在相对强度方面存在一定的关系,即

$$I_{\text{H}_2} = 2 \times I_{\text{CO}}$$

这与甲醇裂解反应 ( $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ) 的结果是非常吻合的,说明在 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂表面

表 1 Cu/Zn(5/5) 催化剂的 TPD-MS 结果

Table 1 TPD-MS results of Cu/Zn(5/5) catalyst

Substrate	30 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	150 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	250 $^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{OH}$	--	--	1.2E-10	0.4E-9	1.1E-9	0.5E-8
$\text{H}_2$	4.4E-10	8.2E-10	3.4E-9	1.4E-8	5.0E-8	1.2E-7
$\text{CO}$	0.9E-10	1.6E-10	0.8E-9	0.7E-8	1.3E-8	0.5E-7
$\text{CO}_2$	0.3E-10	0.7E-10	3.0E-10	5.9E-10	0.9E-9	5.8E-9

表 2 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂的 TPD-MS 结果

Table 2 TPD-MS results of Cu/Zn/Ni(5/4/1) catalyst

Substrate	30 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	150 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	250 $^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{OH}$	--	0.4E-10	0.6E-10	2.1E-10	1.2E-9	1.9E-9
$\text{H}_2$	4.3E-10	1.9E-9	6.5E-9	5.3E-8	2.3E-7	6.1E-7
$\text{CO}$	1.0E-10	4.1E-10	2.3E-9	2.6E-8	1.1E-7	3.0E-7
$\text{CO}_2$	0.3E-10	0.6E-10	0.7E-10	2.1E-10	0.5E-9	1.3E-9

表3 Cu/Zn(5/5)催化剂的XPS分析结果

Table 3 XPS analysis of Cu/Zn(5/5) catalyst

T/°C	$E_B/eV$							
	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu2p <sub>1/2</sub>	CuL <sub>v1</sub>	Zn2p <sub>3/2</sub>	Zn2p <sub>1/2</sub>	Zn2pLM1	O1s	
30	932.81	952.73	335.93	1021.33	1044.45	264.28	530.52	
50	932.77	952.69	336.13	1021.53	1044.65	264.34	530.76	
100	932.75	952.51	336.19	1021.51	1044.63	264.28	530.64	
150	932.65	952.49	336.25	1021.49	1044.61	264.46	530.58	
200	932.33	952.17	336.17	1020.93	1043.97	263.86	529.92	
250	932.36	952.12	336.20	1020.64	1043.76	263.43	529.39	

上CH<sub>3</sub>OH基本上以100%的选择性按上式进行反应.

## 2.2 催化剂的 *in-situ* XPS 研究

Cu、Cu<sub>2</sub>O和CuO的Cu2p<sub>3/2</sub>分别为933.1、932.6和933.8 eV<sup>[7]</sup>,三种Cu物种的结合能差别不大.为了更准确地确定Cu元素的价态和化学环境,还需要参考各物种的俄歇参数.俄歇参数 $\alpha$ 通常定义为最尖锐的俄歇电子峰动能与最强光电子峰动能之差,即: $\alpha = (E_K)_A - (E_K)_P = (E_B)_P - (E_B)_A$ ,式中 $E_K$ 和 $E_B$ 分别为动能和结合能,下角A和P分别代表俄歇峰和光电子峰.一般文献中常用改进的俄歇参数 $\alpha'$ ,即: $\alpha' = \alpha + hv = (E_B)_P + (E_K)_A$ 来对不同样品进行比较.

表3分别给出了Cu/Zn(5/5)催化剂的Cu2p、CuL<sub>v1</sub>、Zn2p的XPS谱图和不同温度下Cu/Zn(5/5)催化剂的XPS分析数据.从表3可以看出:经过预还原的Cu/Zn(5/5)催化剂在室温时Cu2p<sub>3/2</sub>的结合能为932.81 eV,Cu的俄歇参数 $\alpha'$ 为1850.48 eV,可以确定Cu在催化剂表面主要以Cu<sup>0</sup>存在,而Cu2p的XPS谱图中的卫星峰也比较明显,其形状与CuO中Cu2p的XPS谱图近似,说明催化剂表面还有部分CuO.随着温度升高,Cu2p<sub>3/2</sub>的结合能逐渐向低能方向移动,Cu的俄歇参数 $\alpha'$ 也逐渐减小,Cu2p的XPS谱图中的卫星峰也越来越小,温度升高到250℃以后,卫星峰基本消失,这都充分说明随着温度的升高,催化剂表面的高价态Cu经过了Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup>的过程,CuO已逐渐被还原为Cu<sup>0</sup>.随着温度的升高,经过预还原的Cu/Zn(5/5)催化剂中CuL<sub>v1</sub>的XPS谱图仅仅是向高结合能略微移动,谱图的形状基本上没有变化,说明催化剂表面的少量高价态Cu逐渐被还原为低价态

的Cu.

经过预还原的Cu/Zn(5/5)催化剂的Zn2p<sub>3/2</sub>的结合能在室温时为1021.33 eV,说明此时Zn的价态为+2价,其在预还原的催化剂表面是以ZnO形式存在的;随着温度的升高,Zn2p<sub>3/2</sub>的结合能逐渐降低,特别是当温度超过150℃后,下降尤其明显,从150℃时的1021.49 eV降低到250℃时的1020.64 eV,说明催化剂表面Zn<sup>2+</sup>已开始有部分被还原,逐渐向Zn<sup>0</sup>转变.

由TPD-MS结果可知,随着温度升高,CH<sub>3</sub>OH开始在催化剂表面发生裂解反应并生成H<sub>2</sub>和CO,由于H<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>OH均不能还原ZnO,这说明催化剂表面ZnO物种的还原是由CO引起的,同时生成CO<sub>2</sub>,这与TPD-MS实验中我们所观察到的随着温度的升高,CO<sub>2</sub>的脱附信号逐渐增强是非常吻合的,也与Jung等人<sup>[8]</sup>的发现相一致,即当Zn<sup>0</sup>周围有Cu<sup>0</sup>存在时,CO非常容易导致Cu-Zn合金生成.在本文所研究的催化剂中,金属Zn可能进一步与催化剂表面的金属Cu物种反应生成Cu-Zn合金.作者曾在失活的Cu/Zn催化剂中发现明显的Cu-Zn合金相<sup>[5]</sup>.

图1列出了Cu/Zn/Ni(5/4/1)催化剂的Cu2pXPS、CuL<sub>v1</sub>XPS、Zn2pXPS、Ni2pXPS谱图,从图1可以看出:经过预还原的Cu/Zn/Ni(5/4/1)催化剂在室温时Cu2p<sub>3/2</sub>的结合能为932.65 eV,Cu的俄歇参数 $\alpha'$ 为1850.84 eV,催化剂表面Cu元素的存在形式主要为Cu<sup>0</sup>,而Cu2p的XPS谱图中的卫星峰比较明显,说明催化剂表面仍然还有部分CuO,高价态Cu的存在可能是由于经过预还原的催化剂在研细、压片等暴露于空气的操作过程中,其表面的Cu<sup>0</sup>被部分再氧化所引起的.随着温度的升高,Cu2p<sub>3/2</sub>的结合能逐渐向低能方向移动,Cu的俄歇参数 $\alpha'$ 也逐渐减小,Cu2p的XPS谱图中的卫星峰也越来越小,温度升高到250℃以后,卫星峰基本消失,这都充分说明随着温度的升高,催化剂表面的高价态Cu经过了Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup>的过程,CuO已逐渐被还原为Cu<sup>0</sup>.值得注意的是,随着温度的升高,Cu/Zn/Ni(5/4/1)催化剂表面CuL<sub>v1</sub>的XPS谱图不仅是向高结合能略微移动,当温度高于150℃以后CuL<sub>v1</sub>峰开始分裂,高结合能(俄歇参数 $\alpha'$ 小)的谱峰对应于Cu<sup>+</sup>,低结合能(俄歇参数 $\alpha'$ 大)的谱峰对应于Cu<sup>0</sup>,而且I<sub>Cu<sup>+</sup></sub>/I<sub>Cu<sup>0</sup></sub>逐

渐增大. 250 °C 时,  $\text{Cu}^+$  峰已经高于  $\text{Cu}^0$  峰.

从图 1 可以看出: Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂的  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  的结合能在室温时为 1021.61 eV, 说明此时 Zn 的价态为 +2 价, Zn 在预还原的 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂表面同样是以 ZnO 形式存在的; 而当温度逐渐升高时,  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  的结合能基本上没有变化, 说明 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂表面的 ZnO

物种非常稳定, 并没有被还原, 而是保持了其初始状态, 这与我们以前的研究结果是一致的<sup>[5]</sup>, 即在 Cu-Ni/Zn 催化剂中, 甲醇裂解反应不会导致 Cu-Zn 合金的生成. 另外还可以看出经过预还原的 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂在室温时  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  的结合能为 855.25 eV,  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  的结合能为 872.77 eV, 其差值为 17.52 eV, 与  $\text{Ni}^0$  符合, 而室温时  $\text{Ni } 2p$  的 XPS

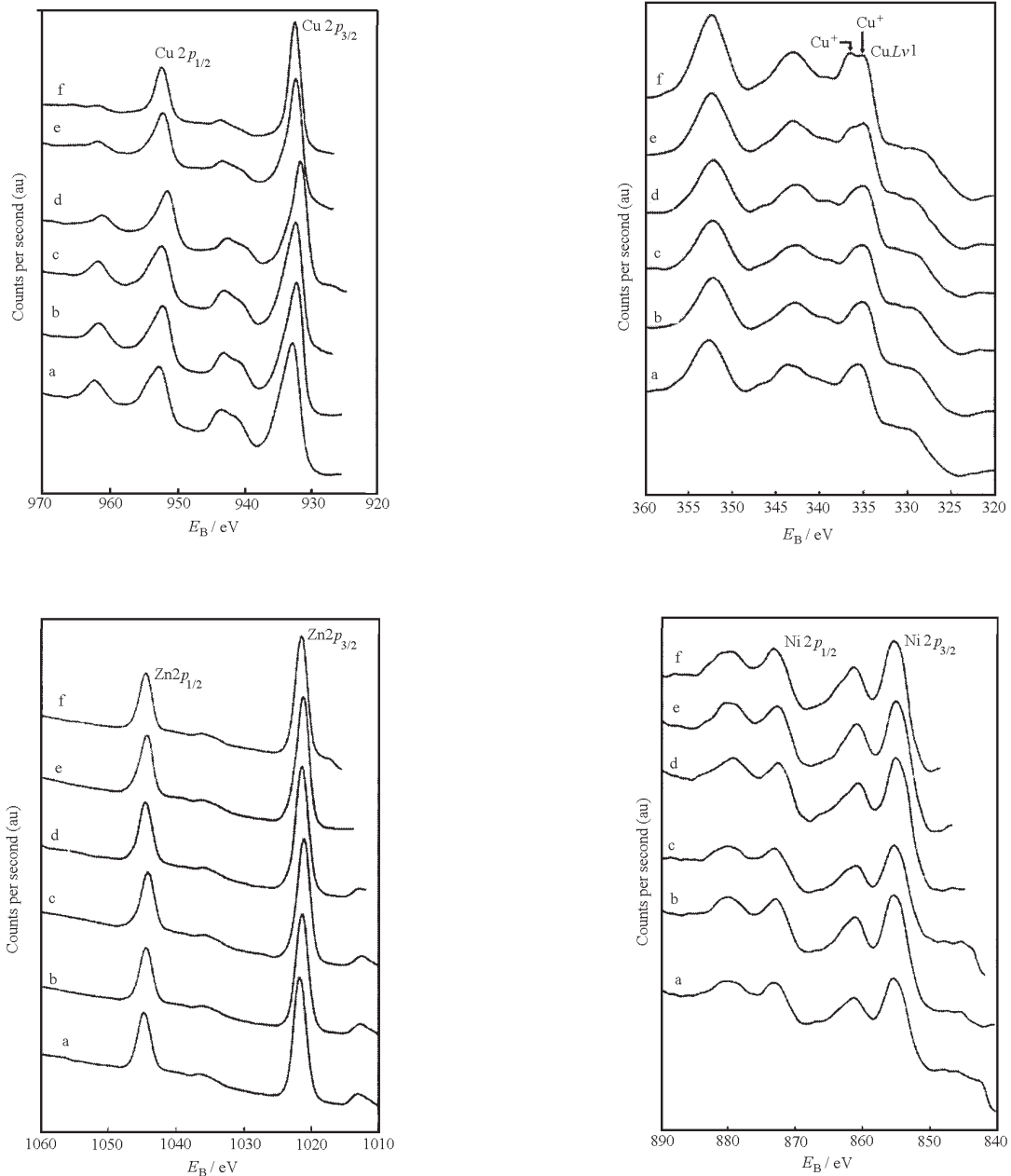


图 1 Cu/Zn/Ni(5/4/1) 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra for Cu/Zn/Ni(5/4/1) catalyst

a) room temperature; b) 50 °C; c) 100 °C; d) 150 °C; e) 200 °C; f) 250 °C

谱图中的卫星峰非常明显,其形状与 NiO 中 Ni 2*p* 的 XPS 谱图近似,说明 Ni 元素在经过预还原的 Cu/Zn/Ni(5/4/1)催化剂表面的存在形式较为复杂,可能既有 Ni<sup>0</sup>,同时又有部分 NiO 存在,它们共同促进催化剂的性能.当温度升高时,无论是 Ni 2*p*<sub>3/2</sub> 的结合能、Ni 2*p*<sub>1/2</sub> 的结合能,还是它们的差值均变化不大,而且 Ni 2*p* 的 XPS 谱图也基本相似,说明催化剂表面的 Ni 元素相对比较稳定.

### 3 结 论

根据 TPD-MS 的实验结果,脱附产物中仅检测到 CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub> 和 CO,而未发现 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>、HCOOCH<sub>3</sub> 等其它含氧物种,说明在 CH<sub>3</sub>OH 裂解过程中仅包括 O-H、C-H 键的断裂,而不存在 C-O 键的断裂过程.根据 *in-situ* XPS 的实验结果,在反应温度升高到 200 °C 以上时,Cu/Zn 催化剂中的 Zn 明显被还原,反映出 Cu/Zn 催化剂失活过程的 Cu-Zn 合金生成过程,而在 Cu-Ni/Zn 催化剂中未观察到 Zn 的还原,且表面出现 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> 共存的现

象.结合我们早期研究中 Cu-Ni/Zn 催化剂所表现出的优异性能和反应前后催化剂的 XRD 谱图中均未检测到 Cu<sup>+</sup>对应的衍射峰<sup>[5]</sup>,我们认为 Cu<sup>+</sup>和 Cu<sup>0</sup>很可能共同构成催化剂表面的活性中心,Cu<sup>+</sup>应该是在甲醇裂解反应过程中形成的中间态,且 Ni 的存在有效地抑制了 Cu-Zn 合金的生成过程.

### References

- 1 Cheng W H. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, **32**: 685
- 2 Matsumura Y, Tanaka K, Tode N. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, **152**: 157
- 3 Liu Y Y, Suzuki K, Hamakawa S. *Catal. Lett.*, **2000**, **66**: 205
- 4 Shen W J, Matsumura Y. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, **153**: 165
- 5 Xi JY, Lu GX. *J. Mol. Catal.*, **2001**, **3**: 191 [席靖宇,吕功煊.分子催化(*Fenzi Cuihua*), **2001**, **3**: 191]
- 6 Wu NZ. *Petrochem. Tech.*, **1990**, **19**: 846 [吴念祖.石油化工(*Shiyou Huagong*), **1990**, **19**: 846]
- 7 Goodby B E, Pemberton J E. *Applied Spectroscopy*, **1988**, **42**(5): 745
- 8 Jung K D, Joo O S, Han S H. *Catal Lett.*, **2000**, **68**(1): 49

## *In-situ* XPS Study for Reaction Mechanism of Methanol Decomposition over Cu-Ni/Zn Catalyst\*

Xi Jing-Yu Wang Zhi-Fei Wang Wei-Ping Lü Gong-Xuan

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** *In-situ* XPS and TPD-MS techniques were used to study the reaction mechanism and the active center of Cu-Ni/Zn catalyst for methanol decomposition. Significant amount of CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub> and CO were detected during the methanol decomposition with TPD-MS, however no evidences of CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> and HCOOCH<sub>3</sub> formation were obtained. TPD-MS results indicated that O-H and C-H bonds instead of C-O bond were broken in methanol decomposition on Cu/Zn/Ni catalyst. It was found that H<sub>2</sub> desorption from the surface of Cu-Ni/Zn catalyst was the rate control step. *In-situ* XPS studies confirmed that the Zn species was easily reduced when temperature was higher than 200 °C in Cu/Zn catalyst. However, similar reduction of Zn was not observed in Cu/Zn/Ni catalyst. Furthermore, both Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup> species were observed in Cu/Zn/Ni catalyst. Our study indicated that active center(s) in Cu/Zn/Ni catalyst may be Cu<sup>0</sup> and/or Cu<sup>+</sup> species, in which Cu<sup>+</sup> formed during the reaction.

**Keywords:** Methanol decomposition, Hydrogen, Cu-Ni/Zn catalyst, *In-situ* XPS, Reaction mechanism, Active center