

Abstract

In the context of the upcoming energy transition, the use of CO₂ as a building block to synthesize renewable fuels constitute a very appealing approach. It represents an economical and efficient chemical energy storage system while simultaneously contributing to the reduction of the CO₂ emissions, threatening our climatic equilibrium.

Since the beginning of the early 1900s Ni has been identified as the catalyst of choice for the methanation of carbon oxides. However, up to now, no consensus has been reached concerning the reaction mechanism, the contribution of the support, or the interface, with respect to the metallic particles. As such, the aim of this thesis is to get a better and deeper understanding of the CO₂ hydrogenation on Ni catalysts, based on the synthesis and study of Ni_xMg_{1-x}O based model catalysts.

The present work deals with the synthesis and study of Ni single atom catalysts, to investigate the role of the metal particles, the importance of their size, and the limits of SAC systems for hydrogenation reactions. The isolated Ni species were obtained by using a solid solution approach, diluting them inside a MgO matrix. The Ni single atoms revealed able to conduct the reduction of CO₂ to CO but not its full hydrogenation to CH₄, for which Ni clusters were needed. In situ investigations revealed the importance of the formation of carbonate species at the surface of the catalysts during reaction.

The metal particles being necessary to obtain higher value-added product (eg. CH₄), reliable titration methods are required to determine the exposed Ni metallic surface area. Part of this work focused on the development of a surface area determination method using pulse-thermo analysis. The precatalysts were reduced in-situ to form the Ni⁰/Ni_xMg_{1-x}O catalysts, on which an oxidative gas was pulsed, inside a TGMS setup. The mass uptake upon oxidation, the heat of reaction and the evolved gas were measured and lead to the quantification of the exposed Ni⁰ surface area. The validity of the method was shown by comparison with already established methods, but most of all, its relevance was shown with respect to catalysis, as it allowed to discriminate clearly between Ni⁰ s.a. and BET s.a.

Finally, those supported catalysts were tested for the methanation of CO₂. Using the variation of the calcination temperature of the precatalyst as only variable, a series of catalysts was prepared. While only little changes were observed in the formation of CH₄ over the whole range of temperature tested, larger changes were observed in the formation of CO (by-product of the methanation reaction). At low temperature, the CO formation rates seems to correlate well with the BET surface area of the catalysts, while at high temperature, it showed a clear correlation with the Ni⁰ surface area. It appeared that

different kinds of active sites are relevant at different testing temperatures. Final comments and overview are given in the summary and conclusion part of this work.

Zusammenfassung

Im Kontext der bevorstehenden Energiewende ist der Einsatz von CO₂ als Baustein für die Synthese erneuerbarer Kraftstoffe ein attraktiver Ansatz. In Verbindung mit erneuerbarem Wasserstoff stellt diese Wiederverwertung von CO₂ ein wirtschaftliches und effizientes chemisches Energiespeichersystem dar und trägt gleichzeitig zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen bei, die unser Klima bedrohen.

Seit dem Beginn des frühen 20. Jahrhunderts wurde Ni als bevorzugter Katalysator für die Methanisierung von Kohlenstoffoxiden identifiziert. Bisher wurde jedoch kein Konsens bezüglich des Reaktionsmechanismus, des Beitrags des Trägers oder der Grenzfläche in Bezug auf die Metallpartikel erzielt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, durch die Synthese und Untersuchung von Ni_xMg_{1-x}O-basierten Katalysatoren ein besseres Verständnis der CO₂-Hydrierung an Ni-Katalysatoren zu erlangen.

Der größte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Untersuchung von „Ni-Einzelatom-Katalysatoren“. Anhand dieses Modellsystems konnte die Rolle der Ni-Metallpartikel, die Bedeutung ihrer Größe sowie die Grenzen von Einzelnen Atomen für Hydrierungsreaktionen untersucht werden. Die isolierten Ni-Spezies wurden unter Verwendung eines Mischkristallansatzes erhalten, wobei Ni in einer MgO-Matrix verdünnt wurde. Die Ni Atome zeigten, dass sie in der Lage waren, die Reduktion von CO₂ zu CO durchzuführen, aber nicht die vollständige Hydrierung von CO₂ zu CH₄ zu katalysieren, für welche Ni-Cluster nötig sind. *In-situ*-Untersuchungen zeigten die Wichtigkeit der Bildung von Carbonat Spezies an der Oberfläche der Katalysatoren während der Reaktion.

Da die Metallpartikel notwendig sind, um höherwertige Produkte (z. B. CH₄) zu erhalten, sind zuverlässige Titrationsverfahren zur Bestimmung der freiliegenden Ni-Metalloberfläche erforderlich. Daher befasst sich ein Teil der vorliegenden Arbeit mit der Entwicklung einer verlässlichen Oberflächenbestimmungsmethode durch Puls-Thermoanalyse. Die Präkatalysatoren wurden *in-situ* reduziert, um die Ni⁰/Ni_xMg_{1-x}O-Katalysatoren zu erhalten, auf welche innerhalb eines TG-MS Gerätes ein oxidatives Gas gepulst wurde. Die oxidative Massenzunahme, die Reaktionswärme und das freigesetzte Gas wurden gemessen und ermöglichten die Quantifizierung der verfügbaren Ni⁰ Oberfläche. Des Weiteren wurde die Validität der Methode durch den Vergleich mit bereits etablierten Verfahren bestätigt. Hierbei ist der Bezug zur Katalyse von besonderer Relevanz, da die Methode eine eindeutige Unterscheidung zwischen der verfügbaren Ni⁰ Oberfläche und der gesamten BET Oberfläche erlaubt.

Schließlich wurden die geträgerten Katalysatoren in der Methanisierung von CO_2 getestet. Durch gezieltes Variieren der Präkursoren-Kalzinierungstemperatur, wurde eine Serie von Katalysatoren hergestellt. Während über den getesteten Temperaturbereich nur geringe Änderungen bei der Bildung von CH_4 beobachtet wurden, konnten größere Veränderungen bei der Bildung von CO (Nebenprodukt der Methanisierungsreaktion) beobachtet werden. Bei niedriger Temperatur scheinen die CO -Bildungsraten gut mit der BET-Oberfläche der Katalysatoren übereinzustimmen, während sie bei hohen Temperaturen eine klare Korrelation mit der metallischen Ni-Oberfläche aufweisen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass abhängig vom Temperaturbereich unterschiedliche aktive Zentren für die Methanisierungsreaktion relevant werden.

Schlussbemerkungen und Übersicht sind, in der im Abschluss dieser Arbeit enthalten.