



Doctoral Thesis

Ceria-based Metal Oxides for Solar-driven Thermochemical CO₂ Conversion and H₂O Splitting - On the Role of a Secondary Dopant Phase and the Concept of Direct Hydrocarbon Fuel Generation

Author(s):

Lin, Fangjian

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010710902> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23278

Ceria-based Metal Oxides for Solar-driven Thermochemical CO₂ Conversion and H₂O Splitting

**On the Role of a Secondary Dopant Phase and the
Concept of Direct Hydrocarbon Fuel Generation**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

FANGJIAN LIN

MSc, University of Alberta, Canada

born on 07.10.1986

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner

Prof. Dr. Jeroen A. van Bokhoven, co-examiner

Dr. Ivo Alxneit, co-examiner

2016

Abstract

Projected increase of global energy demand and the urgent need to stabilize the atmospheric CO₂ concentration by reducing CO₂ emission requires ultimately a transition of the world's primary energy supply from fossil fuels to renewable sources. Storing the dilute and intermittent solar energy in the form of versatile energy carriers, *e.g.* solar fuel, represents potentially a very important solution.

Solar-driven thermochemical cycles (STCs) based on redox materials like ceria (CeO₂) are a promising way to produce syngas (H₂ and CO) from H₂O and CO₂. The syngas can be upgraded to more versatile hydrocarbon fuels by the Fischer-Tropsch (FT) process. Doping ceria with heterocations is a commonly applied strategy to alter its physicochemical properties. The performance of ceria, as a redox material for STCs and more generally as a versatile catalyst, can be enhanced by incorporating certain dopants into the ceria lattice to induce local structural modification.

The first focus of this thesis is to present in-depth physicochemical characterization of Zn-modified ceria synthesized by coprecipitation. The structural and chemical properties revealed are correlated with the material's activity for catalytic CO₂ conversion via the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, and its activity for STCs (*i.e.* syngas productivity). Zinc in the material after low-temperature synthesis is found to be present in two different phases. Only a small fraction is incorporated in the main ceria phase while the majority is present as a secondary ZnO phase that is non-incorporated and X-ray amorphous. The secondary ZnO exhibits a positive effect on the material's activity for the RWGS reaction. However, for STCs, a detrimental effect of this secondary phase is identified by unravelling the material's physicochemical changes that occur during the cycles. While the effect of the secondary ZnO phase varies from case to case, the zinc incorporated into the ceria lattice exhibits a beneficial effect for both the RWGS reaction and STCs. These results illustrate the complex role of a dopant and the importance of in-depth knowledge of ceria's structural characteristics in understanding its catalytic activity.

The second focus of this thesis is to explore the concept of producing hydrocarbon fuels instead of syngas directly from H₂O and CO₂ by

incorporating the FT process into STCs. For this, ceria doped with a FT catalyst is used. The primary role of the catalyst is not to induce structural changes but to serve as catalytic sites during the reoxidation step to promote the formation of organic molecules. Ni-doped ceria and Rh-doped ceria prepared by coprecipitation are investigated for this concept. Both materials, after being activated by H₂ at 600 °C, exhibit activity for methane formation during their reoxidation by H₂O and CO₂ at 500 °C. However, only Rh-doped ceria is active after being thermally reduced at the extreme temperatures of 1400 °C and 1500 °C. The long-term methane formation activity of Rh-doped ceria with activation by thermal reduction at 1400 °C is evaluated. Although methane is produced in low quantities, this study demonstrates for the first time that sustained production of hydrocarbon fuels directly from H₂O and CO₂ by realistic STCs can be achieved. Future research efforts shall be directed towards improving the product selectivity to methane and potentially to other hydrocarbons, preferably liquid hydrocarbons like oxygenates.

Zusammenfassung

Die zu erwartende Zunahme des globalen Energiebedarfs und die dringende Notwendigkeit, die atmosphärische CO_2 Konzentration zu stabilisieren, indem der CO_2 Ausstoss vermindert wird, erfordern zwingend den Übergang von fossilen hin zu erneuerbaren Quellen um den globalen Bedarf an Primärenergie bereitzustellen. Die Speicherung verdünnter und unstetig anfallender Solarenergie in Form von vielseitig einsetzbaren Energieträgern, z. B. sogenannten solaren Brennstoffen, stellt eine wichtige Lösung dar.

Solar getriebene thermochemische Zyklen (STCs), welche auf Redoxmaterialien wie Ceroxid basieren, stellen einen vielversprechenden Weg dar, Synthesegas, eine Mischung aus H_2 und CO , aus H_2O und CO_2 zu gewinnen. Synthesegas kann via dem Fischer-Tropsch (FT) Prozess zu vielseitig einsetzbaren Kohlenwasserstoffen veredelt werden. Ceroxid mit Heterokationen zu dotieren, stellt eine oft angewandte Strategie dar, dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften zu beeinflussen. Die Leistungsfähigkeit von Ceroxid, eingesetzt als Redoxmaterial in STCs oder generell als Katalysator, kann verbessert werden, indem Dotierelemente in dessen Kristallgitter eingelagert werden und so dessen Struktur lokal stören.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der grundlegenden physikalisch-chemischen Charakterisierung von Zink dotiertem Ceroxid, welches als Ausfällung einer wässrigen Lösung erhalten wird. Die strukturellen und chemischen Eigenschaften werden in einen Zusammenhang gestellt mit der Aktivität des Materials als Katalysator für die Rückreaktion der Wassergas-Konvertierungsreaktion (RWGS) oder dem Einsatz in einem STC zur Synthesegasherstellung. Im Anschluss an die Niedertemperatursynthese findet sich Zink in zwei verschiedenen Phasen. Ein geringer Anteil ist in der Ceroxidphase eingebaut während der Hauptanteil als sekundäre, d.h. nicht eingebaute und Röntgen-amorphe Zinkoxidphase vorliegt. Diese Sekundärphase bewirkt einen positiven katalytischen Effekt auf die RWGS Reaktion. Bei Verwendung in einem STC bewirkt diese Sekundärphase einen negativen Effekt. Dieser konnte als Folge physikalisch-chemischer Veränderungen, die während dem Zyklus ablaufen, erklärt werden. Während der Einfluss der amorphen Sekundärphase somit von Fall zu Fall variiert, wirkt eingebautes Zink sowohl in der RWGS als auch in STCs positiv. Diese Resultate illustrieren die komplexe Rolle, die eine Dotierung spielen kann, und streichen die Notwendigkeit heraus, detaillierte

Kenntnisse hinsichtlich der Struktur der Ceroxide zu besitzen, um deren katalytischen Eigenschaften zu verstehen.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit richtet sich auf das Konzept, anstatt Synthesegas direkt Kohlenwasserstoffe aus H_2O und CO_2 herzustellen, indem der FT Prozess mit dem STC kombiniert wird. Um dies zu erreichen, werden mit einem FT Katalysator dotierte Ceroxide verwendet. Die Hauptrolle des FT Katalysators ist es nicht die Struktur des Ceroxides zu beeinflussen sondern die aktiven Zentren bereitzustellen, die während des Reoxidationsschrittes die Bildung von organischen Molekülen katalysieren. Nickel und Rhodium dotiertes Ceroxid wurden dazu verwendet. Nach Aktivierung mit H_2 bei 600 °C kann mit beiden Materialien bei 500 °C Methan aus H_2O und CO_2 erhalten werden. Hingegen ist nur Rhodium dotiertes Material dazu in der Lage, nachdem es bei einer Temperatur von 1400 °C oder 1500 °C thermisch reduziert wurde. In einem Dauerversuch mit Aktivierung bei 1400 °C wurde die Methanbildung mit Rhodium dotiertem Ceroxid untersucht. Obwohl nur geringe Mengen an Methan erhalten wurden, konnte zum ersten Mal unter realistischen Bedingungen wie sie in einem STC auftreten die direkte Erzeugung eines Kohlenwasserstoffs aus H_2O und CO_2 demonstriert werden. Zukünftig Forschungsanstrengungen werden darauf abzielen müssen, die Produktselektivität zu verbessern und mit Vorliebe flüssige Brennstoffe zu erhalten.