

# Abstract

Carbon neutrality has been proposed as a commitment by the international communities for the well-being of humans. To achieve carbon neutrality, one practical approach is to synthesize fuels and chemicals through CO<sub>2</sub> hydrogenation to replace fossil fuels. Such an approach has two major advantages. First, it integrates renewable energy sources to the traditional carbon-based industries for easy storage and transportation. Second, CO<sub>2</sub> emitted by human activities is used as the feedstock, and thus, a closed carbon cycle can be realized to minimize the negative impact of CO<sub>2</sub> on global environment.

CO<sub>2</sub> hydrogenation in the industrial scale relies on the development of highly efficient catalysts, which, however, is still a challenging task due to the lack of fundamental knowledge on the catalytic mechanism. The aim of this thesis is to promote the understanding of the gas-surface interaction and the structure-performance relationships for Cu-based CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts. In specific, this thesis focuses on the following topics: (1) size- and support-dependent thermal stability of Cu nanoparticles under CO<sub>2</sub> hydrogenation atmosphere, (2) effects of Cu-In interactions on the activation and hydrogenation of CO<sub>2</sub> in Cu-In model catalyst, (3) the role of Cu and CeO<sub>2-x</sub>, and their interactions during CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction over model and practical Cu/CeO<sub>2-x</sub> catalysts, and (4) effect of ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> supports on the structural properties and CO<sub>2</sub> hydrogenation performance of Cu-In catalysts.

To achieve these goals, advanced surface science technique, i.e., near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS), and conventional catalyst characterization and evaluation methods were applied. As a starting step, size-selected Cu nanoparticles (Cu NPs) were deposited on carbon and silica as model catalysts by magnetron sputtering, and their thermal stability was investigated by XPS and TEM. Under ultra-high vacuum (UHV) condition, Cu NPs were found to agglomerate through particle migration at 220 °C, and through Ostwald ripening at 320 and 460 °C. The Cu NPs with 8 nm size were found to be more stable than those with 4 nm due to their low migration kinetics. In addition, Cu NPs were better stabilized on SiO<sub>2</sub> support than carbon support due to the stronger interaction between SiO<sub>2</sub> and Cu. Moreover, the CO<sub>2</sub> hydrogenation environment also affects the sintering of Cu NPs, as it causes the redispersion and valorization of Cu species.

To expand the model catalyst study from single metal to bimetallic system, In/Cu model catalysts were synthesized and their chemical properties and CO<sub>2</sub> activation ability were investigated by NAP-XPS. It was found that the deposition of In on the surface of a Cu foil led to the formation of Cu-In alloy, whereas upon CO<sub>2</sub> exposure, In was partially oxidized to In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> and Cu remains metallic. CO<sub>2</sub> was activated on the defective In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> sites mainly in the form of carbonate. An easier CO<sub>2</sub> activation was observed on the In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> sites adjacent to Cu-In alloys by quantifying the surface density of oxygen vacancies and carbonates.

Oxide supports are mostly required in industrial heterogeneous catalytic systems, where they not only serve as supporting materials but also involve in the reaction process. Therefore, in the third part of this thesis, practical and model Cu/CeO<sub>2-x</sub> catalysts were synthesized and investigated for CO<sub>2</sub> hydrogenation. In the

entire temperature range of 300 - 600 °C, CO was the only carbon-containing product, indicating that the hydrogenation of CO<sub>2</sub> occurred over Cu/CeO<sub>2-x</sub> catalysts through a reverse water gas shift (RWGS) process. NAP-XPS revealed that partially reduced ceria with oxygen vacancies is responsible for the CO<sub>2</sub> activation into carbonate. Meanwhile, H<sub>2</sub> can dissociate on metallic Cu and spillover to the ceria sites, facilitating the conversion of carbonate to CO via formate intermediate and the regeneration of the oxygen vacancies healed by CO<sub>2</sub>. This way, it was revealed that at the Cu/CeO<sub>2-x</sub> surface, the coupled Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> and Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> redox pairs on the metal-oxide interfaces are active sites for the RWGS reaction via the formate route.

Based on the findings above, a series of practical catalysts consist of Cu and Cu-In sites supported by ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> supports were systematically characterized and evaluated for CO<sub>2</sub> hydrogenation. The structural properties and the catalytic performance of Cu and Cu-In based catalysts were found to be support dependent. The CO<sub>2</sub> conversion of the Cu-In/ZrO<sub>2</sub> catalyst was higher than that of the Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst, but it is the opposite for the Cu/CeO<sub>2</sub> and Cu-In/CeO<sub>2</sub> catalysts. With a variety of characterization techniques, the support dependent RWGS activity was found to correlate with different active sites: Cu-In alloys on ZrO<sub>2</sub> for promoted CO<sub>2</sub> activation, and separated Cu and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CeO<sub>2</sub> for a suppressed the RWGS activity. These results demonstrate that the active center, metal-support interactions, and catalytic performance of Cu-based catalysts can be dramatically influenced by the oxide support.

In short, the understanding in the surface science of CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu-based catalysts was promoted in this thesis. The resulting knowledge can potentially be applied in both the interpretation of the behaviors of existing CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts and the rational design of novel catalysts with better performance. This thesis contributes fundamental insights to producing fuels and chemicals from CO<sub>2</sub> in the industrial scale.

## Keywords

CO<sub>2</sub> hydrogenation, heterogeneous catalysis, model catalysts, surface science, near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy

# Résumé

La neutralité carbone a été proposée comme un engagement des communautés internationales pour le bien-être des humains. Une approche pratique pour atteindre la neutralité carbone consiste à synthétiser des carburants et des produits chimiques par l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  pour remplacer les combustibles fossiles. Une telle approche présente deux avantages importants. Premièrement, elle intègre des sources d'énergie renouvelables dans les industries traditionnelles à base de pétrole pour un stockage et un transport facile. Deuxièmement, le  $\text{CO}_2$  émis par les activités humaines est utilisé comme matière première, et ainsi, le cycle du carbone peut être fermé pour minimiser l'impact négatif du  $\text{CO}_2$  sur l'environnement.

L'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  à l'échelle industrielle repose sur le développement de catalyseurs hautement efficaces, ce qui reste cependant un défi en raison du manque de connaissances fondamentales sur le mécanisme catalytique. Cette thèse vise à comprendre l'interaction entre les gaz et la surface et les relations entre la structure et la performance des catalyseurs d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  à base de Cu. En particulier, cette thèse se concentre sur les sujets suivants : (1) la stabilité thermique dépendante de la taille et du support des nanoparticules de Cu sous atmosphère d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$ , (2) les effets des interactions Cu-In sur l'activation et l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  dans le catalyseur modèle Cu-In, (3) le rôle du Cu et  $\text{CeO}_{2-x}$ , et leurs interactions au cours de la réaction d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  sur des catalyseurs Cu/ $\text{CeO}_{2-x}$  modèles et pratiques, et (4) les effets du  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  comme supports sur les propriétés structurales et les performances d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  des catalyseurs Cu-In.

Pour atteindre ces objectifs, une technique avancée de science des surfaces, la spectroscopie photoélectronique à rayons X à pression presque ambiante (NAP-XPS), et des méthodes conventionnelles de caractérisation et d'évaluation des catalyseurs ont été appliquées. Dans un premier temps, des nanoparticules de Cu de taille définie (Cu NPs) ont été déposées sur du carbone et de la silice en tant que catalyseurs modèles par pulvérisation magnétron, et leur stabilité thermique a été étudiée à l'aide de caractérisations XPS et TEM. Dans des conditions d'ultravide (UHV), les NP de Cu s'agglomèrent par migration de particules à 220 °C et par « Ostwald ripening » à 320 et 460 °C. Les NP de Cu avec une taille de 8 nm se sont avérées plus stables que celles de 4 nm en raison de leur cinétique de migration plus lente. De plus, les NP de Cu étaient plus stables sous atmosphère d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  sur support de  $\text{SiO}_2$  que sur support de carbone en raison de l'interaction plus forte entre le  $\text{SiO}_2$  et le Cu. De plus, l'environnement d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  affectait également l'agglomération des NP de Cu, car il provoquait la redispersion et la valorisation des espèces de Cu.

Pour étendre l'étude du catalyseur modèle d'un métal unique à un système bimétallique, des catalyseurs modèles In/Cu ont été synthétisés et leurs propriétés chimiques et leurs performances catalytiques pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  ont été étudiées par NAP-XPS. Il a été constaté que le dépôt d'In sur la surface d'une feuille de Cu conduisait à la formation d'un alliage Cu-In, alors que lors de l'exposition au  $\text{CO}_2$ , l'In était partiellement oxydé en  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ , et le Cu restait métallique. Le  $\text{CO}_2$  était activé sur les sites  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$  défectueux,

principalement sous forme de carbonate. Une activation plus facile du  $\text{CO}_2$  a été observée sur les sites  $\text{In}_2\text{O}_3$ -x adjacents aux alliages Cu-In en quantifiant la densité surfacique des lacunes d'oxygène et des carbonates.

Les supports en oxyde sont principalement requis dans les systèmes catalytiques hétérogènes industriels, où ils servent non seulement de matériaux de support mais participent également à la réaction. Par conséquent, dans la troisième partie de cette thèse, des catalyseurs de  $\text{Cu}/\text{CeO}_{2-x}$  pratiques et modèles ont été synthétisés et étudiés pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$ . Le CO était le seul produit contenant du carbone dans tout l'intervalle de températures de 300 à 600 °C, ce qui indique que l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  s'est produite sur des catalyseurs  $\text{Cu}/\text{CeO}_{2-x}$  via la réaction du gaz à l'eau inverse (RWGS). L'analyse NAP-XPS a révélé que l'oxyde de cérium partiellement réduit avec des lacunes d'oxygène est responsable de l'activation du  $\text{CO}_2$  en carbonate. Pendant ce temps, l' $\text{H}_2$  peut se dissocier sur le Cu métallique et migrer sur les sites de cérium, facilitant la conversion du carbonate en CO via l'intermédiaire formiate et la régénération des lacunes d'oxygène comblées par le  $\text{CO}_2$ . Ainsi, à la surface du  $\text{Cu}/\text{CeO}_{2-x}$ , les paires redox couplées  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  sur les interfaces métal-oxyde sont des sites actifs pour la réaction RWGS via la voie formiate.

Sur la base des résultats ci-dessus, une série de catalyseurs pratiques constitués de sites de Cu et de Cu-In soutenus par des supports  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  ont été systématiquement caractérisés et évalués pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$ . Les propriétés structurales et les performances catalytiques des catalyseurs à base de Cu et de Cu-In se sont avérées dépendantes du support. La conversion du  $\text{CO}_2$  du catalyseur  $\text{Cu-In}/\text{ZrO}_2$  était supérieure à celle du catalyseur  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ , mais c'est l'inverse pour les catalyseurs  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  et  $\text{Cu-In}/\text{CeO}_2$ . Grâce à une variété de techniques de caractérisation, l'activité de la RWGS dépendante du support s'est avérée être en corrélation avec différents sites actifs : l'alliage de Cu-In sur  $\text{ZrO}_2$  pour une activation du  $\text{CO}_2$  favorisée, et le Cu et l' $\text{In}_2\text{O}_3$  séparés sur  $\text{CeO}_2$  pour une suppression de l'activité de la RWGS. Ces résultats démontrent que le centre actif, les interactions métal-support et les performances catalytiques des catalyseurs à base de Cu peuvent être considérablement influencés par le support en oxyde.

En conclusion, la compréhension de la science de surface de l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  sur des catalyseurs à base de Cu a été promue dans cette thèse. Les connaissances résultantes peuvent potentiellement être appliquées à la fois à l'interprétation des comportements des catalyseurs d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  existants et à la conception rationnelle de nouveaux catalyseurs avec de meilleures performances. Cette thèse apporte des connaissances fondamentales sur la production de carburants et de produits chimiques à partir du  $\text{CO}_2$  à l'échelle industrielle.

## Mots-clés

Hydrogénation du  $\text{CO}_2$ , catalyse hétérogène, catalyseur modèle, science des surfaces, spectroscopie photoélectronique à rayons X à pression presque ambiante