

<b>Begeleider</b> Servaas Lips	<b>Promotoren</b> Maarten Sabbe, Vladimir Galvita	<b>Funding</b> BOF
-----------------------------------	--	-----------------------

## Rol van ZrO<sub>2</sub>-oppervlakken en Ni/ZrO<sub>2</sub>-grensvlakken tijdens CO<sub>2</sub>-methanatie

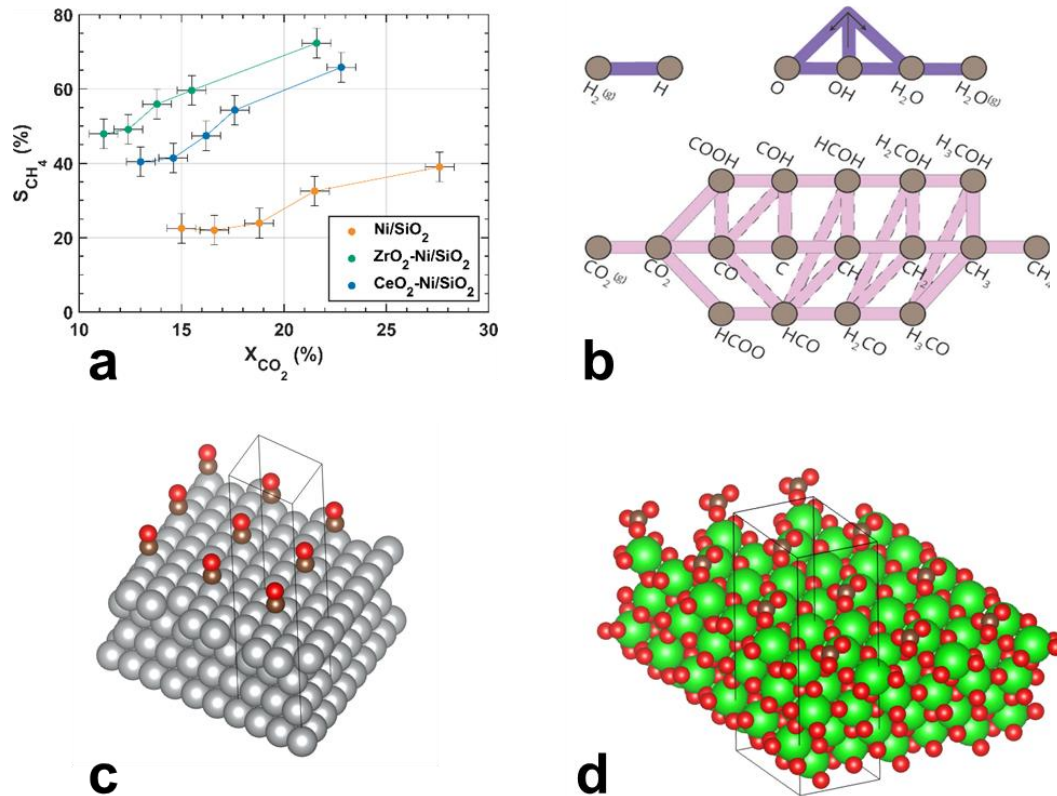
**Trefwoorden:** heterogene katalyse, DFT, CO<sub>2</sub>-methanatie, Ni, ZrO<sub>2</sub>

### Probleemstelling

In het onderzoek naar heterogene katalyse spelen DFT-berekeningen een steeds prominentere rol. Met behulp van DFT (*Density Functional Theory*) kan de elektronische structuur van een katalysator beschreven worden en kunnen de interacties tussen het katalysatoroppervlak en de reactieve species op atomair niveau gemodelleerd worden. Dit stelt ons in staat om beter te begrijpen welke reactiemechanismes plaats vinden op het oppervlak van een katalysator.

Ni/SiO<sub>2</sub> met een ZrO<sub>2</sub>-promotor vertoont een hoge selectiviteit naar CH<sub>4</sub> tijdens CO<sub>2</sub>-methanatie (Figuur 1a). De katalytische activiteit van Ni-oppervlakken is reeds uitgebreid bestudeerd met behulp van DFT-berekeningen (Figuur 1b,c).<sup>1</sup> Op basis van onze resultaten wordt echter vermoed dat ook de ZrO<sub>2</sub>-oppervlakken en het grensvlak tussen Ni en ZrO<sub>2</sub> een belangrijke rol spelen tijdens de reactie. Daarom is het van belang om de adsorptiesterkte en adsorptiegeometrie van relevante reactie-intermediaren op zowel ZrO<sub>2</sub>-oppervlakken als op Ni/ZrO<sub>2</sub>-grensvlakken te onderzoeken (Figuur 1d).<sup>2</sup>

Om DFT-berekeningen uit te voeren zijn verschillende softwarepakketten voorhanden, in dit onderzoek wordt met de VASP (Vienna Ab initio Software Package)-software gewerkt. Om de nodige inzichten te verkrijgen in deze berekeningen wordt initieel een intensieve samenwerking tussen begeleider en student voorzien. De berekeningen worden uitgevoerd op de HPC (High Performance Computing)-infrastructuur van de UGent. Om met deze infrastructuur te werken is een basiskennis van het Linux besturingssysteem vereist. Ervaring hiermee is dus een voordeel maar geen vereiste.



Figuur 1: (a) Experimenteel gemeten selectiviteit naar CH<sub>4</sub> in functie van de conversie van CO<sub>2</sub>, (b) reactienetwerk CO<sub>2</sub> methanatie<sup>1</sup>, (c) Ni (1,1,1) oppervlak met CO adsorptie en (d) m-ZrO<sub>2</sub> (-1,1,1) met CO<sub>2</sub> adsorptie

### Doelstelling

Het doel van deze thesis is om met behulp van DFT-berekeningen de rol van ZrO<sub>2</sub>-oppervlakken en het ZrO<sub>2</sub>-Ni grensvlak in de CO<sub>2</sub>-methanatiereactie te onderzoeken. De berekeningen zullen uitgevoerd worden met VASP.

1. Maken van nieuwe ZrO<sub>2</sub>-oppervlakken en het identificeren van unieke adsorptiesites.
2. Uitbreiding van een bestaande dataset van geoptimaliseerde adsorptiegeometrieën en energieën door middel van DFT-berekeningen met VASP.
3. Bepalen van transitietoestanden en activeringsenergieën voor reactiestappen in CO<sub>2</sub>-methanatie via *Climbing Image Nudged Elastic Band* (CI-NEB) berekeningen.
4. Inzicht verkrijgen in de invloed van katalysatormaterialen op reactiemechanismen met als doel het ontwerp van efficiëntere Ni-gebaseerde katalysatoren voor CO<sub>2</sub>-methanatie te ondersteunen.

### Bibliografie

- (1) Sterk, E. B.; Nieuwelink, A. E.; Monai, M.; Louwen, J. N.; Vogt, E. T. C.; Filot, I. A. W.; Weckhuysen, B. M. Structure Sensitivity of CO(2) Conversion over Nickel Metal Nanoparticles Explained by Micro-Kinetics Simulations. *JACS Au* **2022**, 2 (12), 2714-2730. DOI: 10.1021/jacsau.2c00430 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (2) Xu, X.; Tong, Y.; Huang, J.; Zhu, J.; Fang, X.; Xu, J.; Wang, X. Insights into CO<sub>2</sub> methanation mechanism on cubic ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations. *Fuel* **2021**, 283. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118867.