

CO振動励起によるMars-van Krevelen反応機構の促進

Kim Dae-Yeong*, 齋藤 敦史**, 佐々木 浩一***, 野崎 智洋*.¹

(2022年9月8日受付; 2022年11月15日受理)

Reaction Promotion Via Mars-van Krevelen Mechanism by Vibrationally-excited CO

Dae-Yeong KIM*, Atsushi SAITO**, Koichi SASAKI*** and Tomohiro NOZAKI*.¹

(Received September 8, 2022; Accepted November 15, 2022)

Nonthermal plasma (NTP) catalysis has drawn a keen attention as a promising emerging-type green technology that, for example, converts CO₂ into a valuable chemical commodity beyond thermal equilibrium limitation. Although it is vital to gain an insight into the reaction promotion mechanisms arising from NTP, it remains a significant challenge due to the missing link between NTP-activated reactive species and catalytic materials. Here, vibrationally-excited CO was studied by applying *in situ* transmission infrared spectroscopy which enables the measurement of the vibrational temperature of CO and the observation of the surface reaction of vibrationally-excited CO to form intermediates species over wurtzite ZnO. The reaction behavior of NTP-activated CO was correlated with vibrational temperature of CO, showing that vibrationally-excited CO reacts with lattice oxygen via the Mars-van Krevelen (MvK) mechanism, leading to higher activity than conventional thermal catalysis. In addition to Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal surface reaction mechanisms, NTP promotion of MvK mechanisms via vibrationally excited molecules is validated.

1. はじめに

非平衡プラズマと触媒を組み合わせた複合反応（以下、プラズマ触媒）は、環境およびエネルギー分野で既存の熱触媒に対する有望な代替技術として注目されている¹⁻⁶。非平衡プラズマは、高エネルギー電子と基底状態分子の非弾性衝突によって、熱的には生起できないイオン、ラジカル、および様々な振動励起分子を生成する。これは、既存の熱触媒における熱平衡限界を排除することで熱力学的に対応できない化学反応を生起することができる。プラズマ触媒の相乗効果は、触媒の適切な設計によって誘導され、分子レベルでの触媒表面活性および反応機構の根本的な

理解は不可欠である。プラズマ環境では、振動励起分子は、イオン化または解離に比べてエネルギー障壁が低く、律速過程を加速する反応パスを与えるため、ユニークな反応経路を生成するうえで特に重要である^{7,8}。しかし、意図しないプラズマによる触媒の加熱は、反応の活性化障壁を下げる振動励起分子を基盤とする相乗効果の評価を困難にする。さらに、触媒作用のための振動励起分子に対する直接的な検証データが得られておらず、論争の余地があり、実際にプラズマ触媒の反応機構は十分に理解されていない。したがって、振動励起分子による相乗効果を固有に識別するには、特定の自由度だけを満たす励起方式の設計が必要である。Arによる希釈されたCOにおけるプラズマ計測はプラズマの振動励起COの触媒表面反応チャンネルを調べるのに適切な選択となり得る。Ar準安定の励起エネルギーは11.5 eVと十分高く⁹、この値はCOの分解エネルギーとほぼ等エネルギーである¹⁰。これは電子衝突によるCOの選択的な振動励起および振動励起に起因した表面反応促進を診断することを可能にする。一方、*in situ*赤外吸収分光は、触媒表面反応の*in situ*モニタリングを介して反応機構を解明できるだけでなく¹¹⁻¹³、振動励起分子に対する重要な知見を与えることができる最も有力な分光技術の一つである¹⁴⁻¹⁶。

ZnOは様々な触媒において主要成分として利用されている¹⁷⁻¹⁹。特にZnOに対するCOの触媒表面化学の大部分は、Marsとvan Krevelenによって説明された機構に基づいて酸素欠損を残す格子酸素原子との反応によって酸化される²⁰。ZnOの還元性は酸化反応において重要な特性であり、触媒

キーワード: Mars-van Krevelen 機構, 非平衡プラズマ, CO酸化反応, 振動励起, プラズマ触媒

* 東京工業大学

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Department of Mechanical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8550, Japan

** AGC 株式会社

(〒230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広町 1-1)

Innovative Technology Laboratories, AGC Inc., 1-1, Suehiro, Tsurumi, Yokohama, Kanagawa 230-0045, Japan

*** 北海道大学

(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13-8)

Division of Applied Quantum Science and Engineering, Hokkaido University, 13-8, Kita, kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

¹ nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp

<https://doi.org/10.34342/iesj.2023.47.1.8>

研究者から多くの関心を集めている²¹⁾。一般に、表面組成の変化と共に吸着された化学種の観察によって酸素欠損を測定できる²⁰⁾。しかし、Mars-van Krevelen (以下、MvK) 機構は一般に吸熱性であり、低温では生じにくい。

本研究では、wurtzite ZnO 表面の CO 酸化反応に対する熱触媒とプラズマ反応 (振動励起 CO) を比較する。誘電体バリア放電 (DBD: Dielectric Barrier Discharge) 照射中に *in situ* 透過式赤外線分光を適用し (TIR: Transmission Infrared), 振動励起 CO の定量的計測および触媒表面吸着種の経時変化を直接観察した。DBD 条件下では、CO の回転温度は室温 (300 K) に維持されるが、振動温度は 1000 K まで上昇することがわかった。また、振動励起 CO の密度は、電力によってコントロールすることができた。この考察は DBD によるガス加熱の影響を排除し、ZnO に対する振動励起 CO の表面反応チャンネルを定量的に確認することを可能にする。ZnO は室温で基底状態の CO とほとんど反応しないが、DBD によって振動励起された CO は ZnO を構成する格子酸素によって酸化され (MvK 機構)、炭酸塩の形成を促進することを明らかにした。本報は振動励起 CO により熱力学的に制限された CO 酸化促進機構を報告する。

2. 実験方法

実験は Ar で希釈した CO ガス (2% CO) を用いて行った。ZnO (Kanto Chemical CO, Inc.) は X 線回折 (XRD) および走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定によって評価した。XRD は、Cu K α ($\lambda=0.15418$ nm) により Rigaku SmartLab を用いて計測した。図 1 に示すように一般的な六角形の wurtzite ZnO 構造が観察された。

ZnO の *in situ* TIR 吸収分光分析は、5 kPa の圧力で DBD 照射が可能な TIR 反応器で実施した (図 2)。図 2c に示すように反応器内部の温度を検出するために、K 型熱電対を設置した。高電圧および接地電極を反応器の中央に挿入し

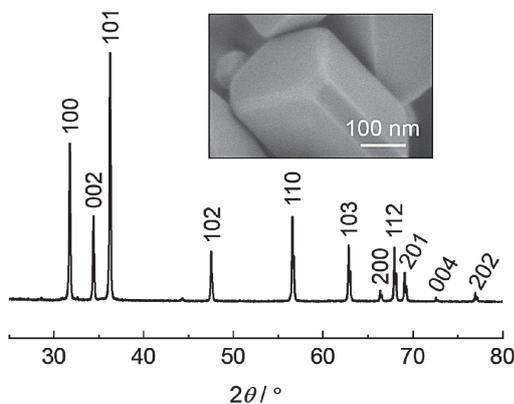


図 1 ZnO の XRD スペクトル。挿入図は SEM 像
Fig.1 XRD patterns of ZnO. The inset shows the SEM image of ZnO, indicating it is hexagonal.

た。高電圧電極は周囲をアルミナ管で保護しているが、先端部分だけがガス流にさらされている。一方、アース電極は石英カバーで完全に覆うことで DBD 電極系を構成している。電極間の間隔は 10 mm に設定した。反応器に高電圧電源を接続し電力を 0.058, 0.066 および 0.078 W に設定した。電圧および電流波形は、それぞれ高電圧プローブ (Tektronix P6015A) および電流プローブ (Pearson Model 2877) を通じてデジタルオシロスコープ (Rigol MSO5104) を使用して計測した。電力は V-Q リサーチ法を用いて算出した。コンデンサーの容量は 10 nF である。図 2c は 0.058W の DBD 発光写真を示し、図 2d は当該する電圧 (上段) および電流波形 (下段) を示す。印加電圧の立上りで複数のナノ秒電流パルスが観察され、DBD に特有なストリーマ放電が形成されていることがわかる。電圧の立下りでも微小な放電電流パルスが確認できるが、電圧立上りと比較してその影響は無視できる。

ZnO 粉末をペレット (直径 10 mm, 厚さ約 1 mm) に成型加工して測定に用いた。ペレットは図 2c に示すようにガラスホルダーに固定し、DBD と接触しないよう電極と

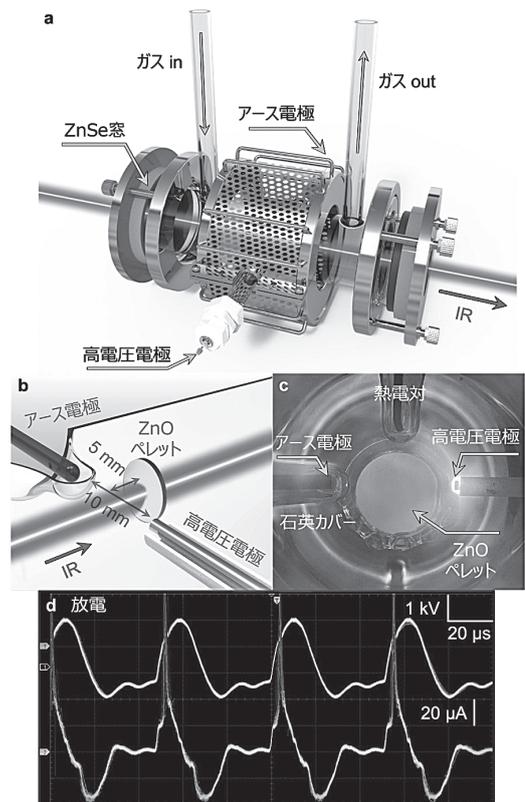


図 2 (a) DBD 電極系を備えた *in situ* TIR 光学セル反応器の概略図。(b) 電極および ZnO ペレット形状の 3D 概略図。(c) DBD (0.058 W) を形成した時の様子。(d) (c) に該当する電圧および電流波形

Fig.2 (a) Schematic illustration of the *in situ* TIR DBD reactor. (b) 3D schematic diagram of electrodes and ZnO pellet geometry. (c) Photograph of emission from DBD (0.058 W). (d) Voltage and current waveforms corresponding to (c).

約 5 mm の距離を置いて TIR 反応器に挿入した (図 2b). TIR スペクトルは, MCT 検出器を備えた JASCO FTIR-6600 分光計を使用して測定した. IR 吸収分光実験の前に, ZnO ペレットを H_2 ($3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) および Ar ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) の雰囲気中で 770 K で熱処理した. 次に, Ar 雰囲気中で室温まで自然冷却し, 赤外吸収に対するバックグラウンドスペクトルを取得した. CO 活性化実験のために, CO と Ar の混合ガス ($\text{CO}=1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ および $\text{Ar}=49 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) を TIR 反応器に導入した. 一方, ガスはペレット以外の空間には流れないように設計されている.

3. 結果と考察

DBD 条件下で CO 振動励起温度を測定するために, 室温 (ca. 300 K) で ZnO ペレットを含まない TIR 反応器中で 5 kPa の 2% CO/Ar で *in situ* TIR を行った. このときの波数分解能は 0.5 cm^{-1} に設定した. 図 3a に示すように, 吸光度の増加は 0.058 W における振動励起 CO の量子数の遷移 ($\nu_{\text{co}}=1 \rightarrow 2$) により明確に観察できる. CO の振動温度 (T_{vib}) は, 振動エネルギーの Boltzmann 分布を仮定した Fast line-by-line code RADIS10 を使用してモデル化されたスペクトルのフィッティングで推定した. 5 kPa の 2% CO/Ar における 0.058 W の場合, CO 回転温度 ($T_{\text{rot}}=300 \text{ K}$) および $T_{\text{vib}}=1000 \text{ K}$ で良好なフィッティングが得られた (図 3b). CO 振動温度は, 0.066 W および 0.077 W のより高い電力でも測定した (図 3c). T_{rot} は室温に維持されるが, T_{vib} は電力と共に 1300 K まで増加する. T_{rot} に対する電力依存性はほとんどない. これは, 高エネルギー電子から分子への運動量伝達が角運動量の保存により制限されるため²²⁾, 回転自由度の低い励起効率によって説明できる. したがって, T_{rot} および T_{vib} が異なる非平衡状態が形成される. 振動励起 CO は, DBD 条件下で低エネルギー電子でも基底状態 CO へのエネルギー伝達を通じて効率的に生成できる.

振動励起 CO の密度定量化は, DBD 条件下における表面反応促進機構を考察するうえで有用な情報を与える. 各振動励起準位にある分子密度は, 振動エネルギーが Boltzmann 分布に従うと仮定して分布関数により推定した. その結果, CO は振動量子数 3 まで励起されていることが示唆された (図 4). 電力を大きくするほど, 電子エネルギーまたは電子密度のいずれかあるいは両方が大きくなる. どちらの場合も, 電子衝突による CO 振動励起の確率を高める効果があり, 電力と共に振動温度が高くなる. 一方, Ar の場合, 準安定への励起エネルギーは 11.5 eV であり⁹⁾, この値は CO の解離エネルギー ($\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}$, 11.128 eV)¹⁰⁾ とほぼ等エネルギーである. 最初のいくつかの低い CO の振動状態は, CO の主要励起チャンネルが電子衝突による励起であるこ

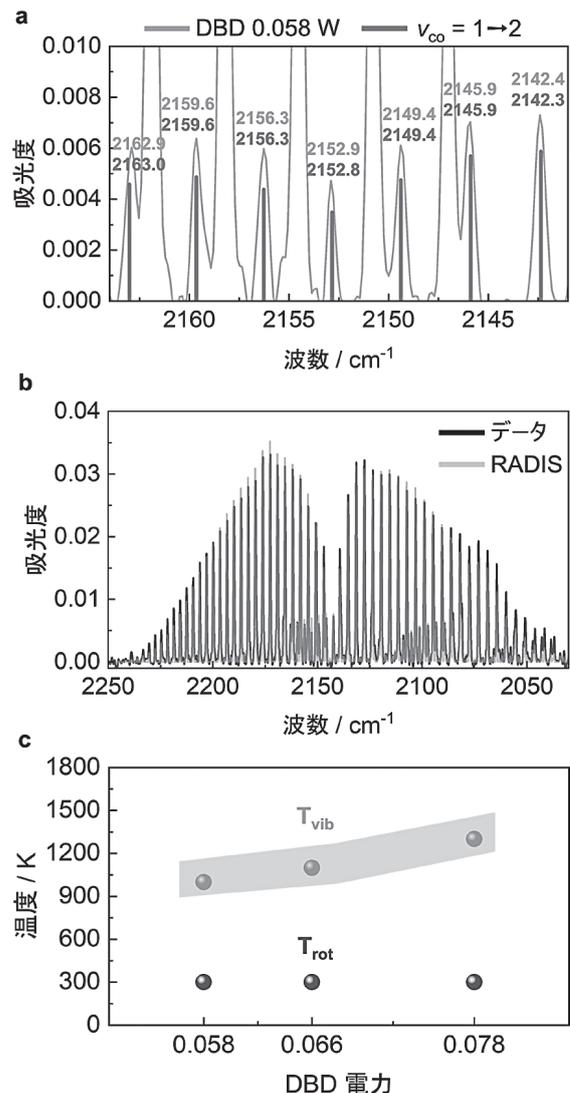


図 3 室温で 2% CO/Ar (全体流量: $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) で 0.058 W の電力で取った振動励起 CO の TIR スペクトル (a). (a) と同じ条件でシミュレートされた CO TIR スペクトルと実験的な CO TIR スペクトルの比較 (b). 電力 0.058, 0.066, 0.078 W で測定した回転温度および振動温度 (c)

Fig.3 (a) vibrationally-excited CO TIR spectra taken at a power of 0.058 W under a 2% CO in Ar ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) stream at room temperature. (b) Comparison between the simulated and experimental CO TIR spectra at the same condition with (a). (c) Rotational and vibrational temperatures measured at power of 0.058, 0.066 and 0.078 W under a 2% CO in Ar stream.

とを示唆する. 本研究で用いた DBD システムは, プラズマによる ZnO および気体の加熱を排除して, 振動励起 CO によって支援される ZnO 表面反応チャンネルを調べることが可能にする.

我々は振動励起 CO に対する wurtzite ZnO 表面反応の *in situ* TIR スペクトルについて議論し, それを基底状態 CO との表面反応と比較した. 図 5 は, スペクトルの時間変化を示し, 基底状態 CO (熱反応) および振動励起 CO (プラズマ反応) を比較している. 基底状態 CO の場合, $1800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ で明確な赤外吸収ピークは識別できなかった (図

5a). 一方, $2300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ の CO に関連するスペクトルでは (図 5b), 気相 CO ($\text{CO}_{(g)}$) のほかに吸着 CO に起因する 2060 cm^{-1} の小さなピークが観察される. しかし, 2060 cm^{-1} のピークは, 反応器内部の CO ガスが遮断されると直ちに消滅する. すなわち, 基底状態 CO は ZnO 表面と非常に弱い相互作用しか示さない. 一方, CO の反応性は, DBD 条件において著しい変化を示す. ZnO 表面が 0.058 W の電力で振動励起 CO に暴露されたとき, 吸着種として HCO_3^* ($1635, 1411$ および 1225 cm^{-1})²³ および CO_3^* ($1514,$

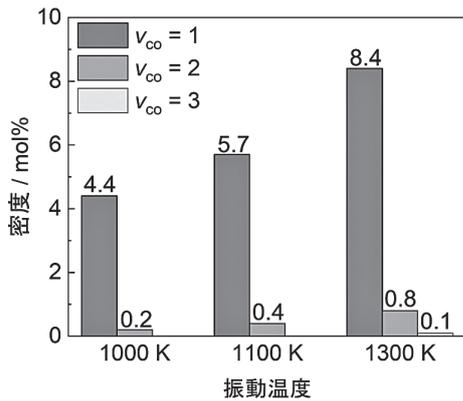


図 4 図 3 に示した振動温度から求めた振動励起 CO の密度分布. ガス温度は 300 K 一定と仮定

Fig.4 Density distribution of vibrationally-excited CO calculated at vibrational temperatures of 1000, 1100 and 1300 K while gas temperature is assumed to be constant at room temperature.

1341 cm^{-1})²⁴ が形成された. これは, ZnO によって振動励起 CO が CO_2 に酸化され, さらにこの CO_2 が炭酸塩を形成することを示している^{25,26}. すなわち, HCO_3^* の出現は, 振動励起 CO の酸化が中間種の形成に強く相関していることを示唆する. 還元性金属酸化物に対する CO 酸化反応は MvK 機構で説明されており, 格子酸素種と CO の反応によって発生する²⁰. MvK 機構は一般に吸熱性であるため, 室温で基底状態 CO は ZnO の格子酸素と反応しない. 一方, DBD 条件で観察された HCO_3^* の形成は, 振動励起 CO が熱力学的に制限された MvK 機構を促進することを示している. これは, 図 5b に示された $2300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ の CO スペクトル領域において検証できる. 少しわかりにくいですが, 気相 CO によるブロードな赤外吸収スペクトルに, 2106 および 2155 cm^{-1} の吸着 CO (CO^*) に起因する小さなピークが確認できる. この微小ピークは, DBD を形成して約 5 分から始まる (図 5c). 炭酸塩の即時形成とやや遅い CO 吸着バンドの出現との間の相関関係を見つけることができる. MvK 機構による CO 酸化反応は酸素欠損を形成する反応であり, CO 酸化の活性を予測するために酸素欠損形成エネルギーが主要指標として用いられる²⁰. すなわち, CO 吸着バンドのやや遅い成長は, 酸素欠損形成による CO 酸化反応速度の低下を示唆する. これは, 時間の経過に伴う CO_3^* および HCO_3^* の形成速度の低下によって支持される

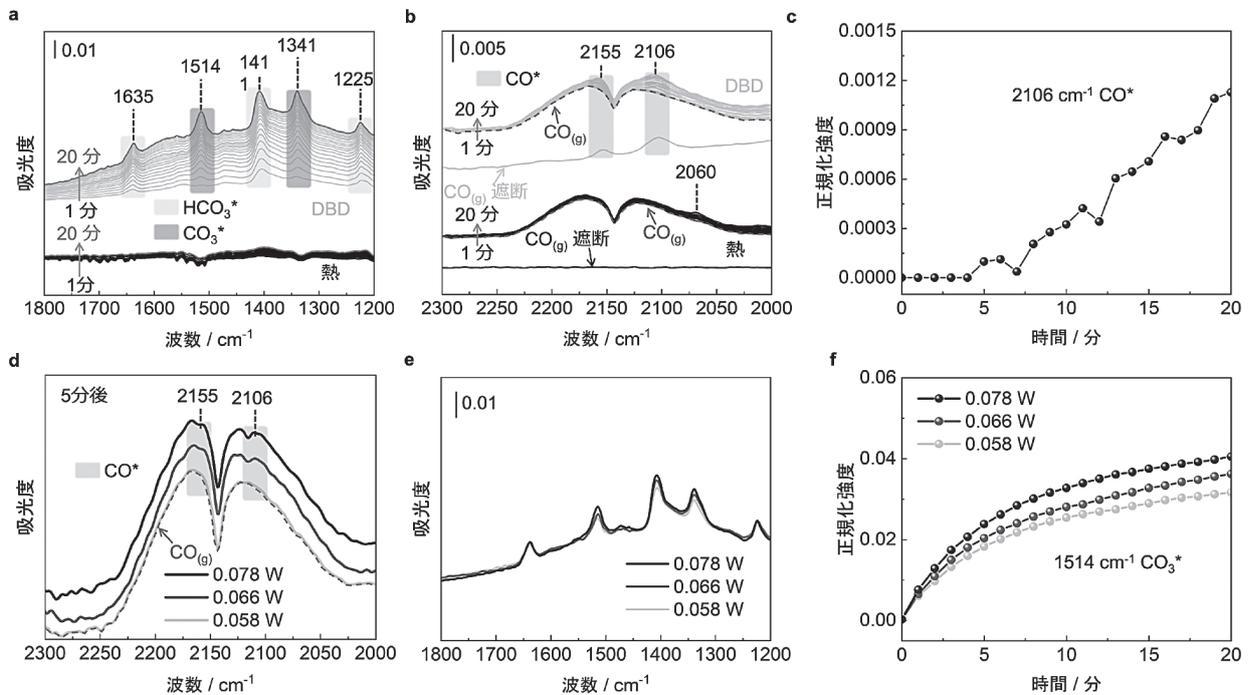


図 5 (a, b) 熱および DBD (0.058 W) における ZnO の炭酸塩 (a) および CO 関連範囲 (b) の *in situ* TIR スペクトル. (c) 時間による吸着 CO の進化. (d-f) 他の DBD 電力で, CO (d) および炭酸塩関連範囲 (e) の *in situ* TIR スペクトル. 時間による炭酸塩の進化 (f). ZnO は, 20 分間, 室温で Ar 希釈 CO (2%) (全流量: $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) に露出された

Fig.5 (a, b) *In situ* TIR spectra of (b) carbonates (a) and CO-related region (b) over ZnO under the thermal and DBD (0.058 W). (c) Evolution of adsorbed CO. (d-f) *In situ* TIR spectra of CO (d) and (b) carbonate-related region (e) at different power after 5 min. The corresponding evolution of carbonate (f). The ZnO were exposed to 2% CO in Ar ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) stream at 300 K for 20 min with $0.058, 0.066$ and 0.078 W .

(図 5f). 一方, Zn^{2+} に吸着した CO は一般に $2200\text{--}2170\text{ cm}^{-1}$ に現れるが²⁷⁾, ここで 2106 cm^{-1} で観察されたピークが red-shift されているという点についてさらに議論すべきである. 同様の観察は以前に Schott et al.²⁸⁾ によって報告された. 彼らは wurtzite ZnO と他の歪んだ ZnO がかなりの電荷流を示し, これらの化学的性質は Zn^{2+} と CO 結合エネルギーを増加させ, CO 吸着バンドの red-shift を伴うことを報告した²⁸⁾. 本研究で観察された CO 吸着バンドは, CO の流通を停止しても消えず (図 5b) 高い安定性を確認できた. この観察結果は, Schott et al. の研究と一致している. したがって, 我々は振動励起 CO が一般に Zn の活性サイトとして認識される Zn^{2+} の吸着を促進し, その後隣接する格子酸素種と反応すると結論した. このことを検証するため, CO 振動温度を変化させて CO 吸着および HCO_3^* 形成に関する挙動を詳しく調べた. 図 5d は CO 振動温度を変化させてプラズマ照射後 5 分に記録された CO 吸着バンドを示している. 0.058 W では, 2106 および 2155 cm^{-1} の CO 吸着バンドは気相 CO と区別できるほど十分に強くないため, ピークを割り当てることは困難である. しかし, 0.066 W から気相 CO と明確に識別できる吸着 CO に起因したピークが発現し, 0.078 W でさらに増加した. 一方, 荷電粒子が ZnO に帯電することで赤外吸収スペクトルが変化する可能性がある. 電子が ZnO に帯電されると, 一部の電子は ZnO 伝導帯に寄贈され, IR 光子はバルクプラズモンとの相互作用で吸収される. その結果, バックグラウンドの吸光度が増加することがある²⁹⁾. 図 5e は, 0.058 W , 0.066 W および 0.078 W の DBD 電力から 5 分後に得られた ZnO に対する炭酸塩関連領域の *in situ* TIR スペクトルを示している. バックグラウンドの吸光度は DBD 電力を増加しても変化せず, (重)炭酸塩のバンドの強度だけが增加している. すなわち, DBD 条件で ZnO の対戦の影響を排除することができる. 図 5f は, ZnO 表面に形成された炭酸塩 (1514 cm^{-1}) の相対強度の時間変化を示す. CO 振動温度が高くなるほど, ZnO 表面の炭酸塩の形成は促進されている (重炭酸塩も同じ挙動を示す). 一連の実験結果は, DBD による CO 振動励起の検証, その定量化 (振動温度計測), そして MvK 機構による CO 酸化反応の相関を示したものであり, Langmuir-Hinshelwood および Eley-Rideal 機構に加え, プラズマ触媒反応における第 3 の表面反応機構 (MvK 機構) の有用性を支持している.

4. まとめ

我々は *in situ* TIR 分光分析によって CO 振動励起温度を測定することに成功した. CO の回転温度は室温 (300 K) に保たれたが, 振動温度は電力に伴って 1000 K から 1300

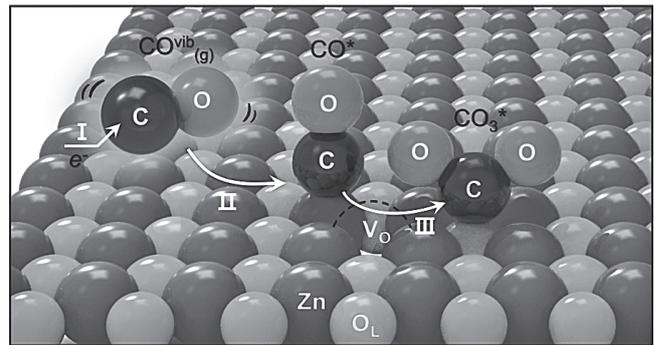


図 6 振動励起 CO が MvK 機構により酸化される反応機構の概略図. V_O : 酸素欠損, O_L : 格子酸素. I: 電子衝撃による振動励起 CO の生成. II: 振動励起 CO の Zn^{2+} に吸着. III: 吸着した CO と隣接する格子酸素との反応による (重)炭酸塩の形成

Fig.6 Schematic demonstration of the promoting CO oxidation via Mars-van Krevelen mechanism by vibrationally-excited CO over ZnO. V_O : oxygen vacancies, O_L : lattice oxygen. I. Generation of vibrationally-excited CO by electron impact. II. Adsorption of vibrationally-excited CO to Zn^{2+} . III. (bi) Carbonate formation by reaction with adsorbed CO and adjacent lattice oxygen.

K に増加した. 振動励起 CO の効果を wurtzite ZnO に対する表面反応を用いて検証した. *In situ* TIR 分光分析を ZnO に適用し, 振動励起 CO が室温で熱力学的に制限された CO 酸化反応を促進することを示した. DBD がなければ, この反応は全く生じられないことも示している. 振動励起 CO は Zn^{2+} との強い結合エネルギーによって特異的な CO 吸着バンドを示し, これは室温で MvK 機構により ZnO の隣接する格子酸素を効率的に活性化することによって CO 酸化活性を向上させることを示している (図 6). この結果は, 非平衡プラズマを用いた化学プロセスの電化に基づく低温 CO 酸化を実現するだけでなく, Langmuir-Hinshelwood および Eley-Rideal 機構に加え, プラズマ触媒反応における第 3 の表面反応機構 (MvK 機構) の有用性を支持している.

謝辞

本研究は JST CREST (JPMJCR19R3) の支援を受けて行われた. Kim Dae-Yeong は JSPS 特別研究員奨励費 (DC2, 22J10360) 支援を受けている.

参考文献

- 1) H. Kim, et al.: Interim report of plasma catalysis: footprints in the past and blueprints for the future, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **15** (2021) e01004
- 2) X. Chen, Sheng, Z., Murata, S., Zen, S., Kim, H.-H and Nozaki, T: CH_4 dry reforming in fluidized-bed plasma reactor enabling enhanced plasma-catalyst coupling. *J. CO₂ Util.*, **54** (2021) 101771

- 3) A. Bogaerts, et al.: The 2020 plasma catalysis roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53** (2020) 443001
- 4) A. Bogaerts, Neyts, E. C., Guaitella, O. and Murphy, A. B.: Foundations of plasma catalysis for environmental applications. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **31** (2022) 053002
- 5) C. E. Stere, et al.: Non-thermal plasma activation of gold - based catalysts for low-temperature water-gas shift catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 5579
- 6) D.-Y. Kim, et al.: Cooperative Catalysis of Vibrationally Excited CO₂ and Alloy Catalyst Breaks the Thermodynamic Equilibrium Limitation. *J. Am. Chem. Soc.*, **144** (2022) 14140
- 7) Z. Sheng, Watanabe, Y, Kim, H.-H, Yao, S and Nozaki, T: Plasma-enabled mode-selective activation of CH₄ for dry reforming: first touch on the kinetic analysis. *Chem. Eng. J.*, **399** (2020) 125751
- 8) P. Mehta, Barboun, P, Herrera, F. A, Kim, J, Rumbach, P, Go, D. B, Hicks, J. C and Schneider, W. F.: Overcoming ammonia synthesis scaling relations with plasma-enabled catalysis. *Nat. Catal.*, **1** (2018) 269
- 9) C. Stewig, Schüttler, S, Urbanietz, T, Böke, M and Von Keudell, A: Excitation and dissociation of CO₂ heavily diluted in noble gas atmospheric pressure plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53** (2020) 125205
- 10) L. Pietanza, Colonna, G and Capitelli, M: Non-equilibrium plasma kinetics of reacting CO: an improved state to state approach. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **26** (2017) 125007
- 11) F. Zaera: New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions. *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 7624
- 12) J. Wang, Li, G, Li, Z, Tang, C, Feng, Z, An, H, Liu, H, Liu, T and Li, C: A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Sci. Adv.*, **3** (2017) e1701290
- 13) C. Wu, et al.: Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. *Nat. Commun.*, **11** (2020) 1
- 14) B. Klarenaar, Engeln, R, Van Den Bekerom, D, Van De Sanden, M, Morillo-Candas, A and Guaitella, O: Time evolution of vibrational temperatures in a CO₂ glow discharge measured with infrared absorption spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **26** (2017) 115008
- 15) M. Damen, Martini, L and Engeln, R: Vibrational quenching by water in a CO₂ glow discharge measured using quantum cascade laser absorption spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **29** (2020) 095017
- 16) B. Klarenaar, Morillo-Candas, A.-S, Grofulović, M, Van De Sanden, M, Engeln, R and Guaitella, O: Excitation and relaxation of the asymmetric stretch mode of CO₂ in a pulsed glow discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28** (2019) 035011
- 17) M. Behrens, et al.: The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. *Science*, **336** (2012) 893
- 18) H. Chen, et al.: CO and H₂ activation over g-ZnO layers and w-ZnO (0001). *ACS Catal.*, **9** (2018) 1373
- 19) Z. Zhang, et al.: The active sites of Cu-ZnO catalysts for water gas shift and CO hydrogenation reactions. *Nat. Commun.*, **12** (2021) 1
- 20) A. Ruiz Puigdollers, Schlexer, P, Tosoni, S and Pacchioni, G: Increasing oxide reducibility: the role of metal/oxide interfaces in the formation of oxygen vacancies. *ACS Catal.*, **7** (2017) 6493
- 21) S. Chen, Abdel-Mageed, A. M, Mochizuki, C, Ishida, T, Murayama, T, Rabeah, J, Parlinska-Wojtan, M, Brückner, A and Behm, R. J. r: Controlling the O-vacancy formation and performance of Au/ZnO catalysts in CO₂ reduction to methanol by the ZnO particle size. *ACS Catal.*, **11** (2021) 9022
- 22) T. Urbanietz, Böke, M, Schulz-Von Der Gathen, V and Von Keudell, A: Non-equilibrium excitation of CO₂ in an atmospheric pressure helium plasma jet. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51** (2018) 345202
- 23) N. C. Nelson, Nguyen, M.-T., Glezakou, V.-A., Rousseau, R and Szanyi, J: Carboxyl intermediate formation via an in situ-generated metastable active site during water-gas shift catalysis. *Nat. Catal.*, **2** (2019) 916
- 24) L. Zhang, Zhang, X, Qian, K, Li, Z, Cheng, Y, Daemen, L. L, Wu, Z and Huang, W: Activation and surface reactions of CO and H₂ on ZnO powders and nanoplates under CO hydrogenation reaction conditions. *J. Energy Chem.*, **50** (2020) 351
- 25) B. B. Sarma, Plessow, P. N, Agostini, G, Concepción, P, Pfänder, N, Kang, L, Wang, F. R, Studt, F and Prieto, G: Metal-specific reactivity in single-atom catalysts: CO oxidation on 4d and 5d transition metals atomically dispersed on MgO. *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 14890
- 26) Z. Duan and Henkelman, G: Calculations of CO oxidation over a Au/TiO₂ catalyst: a study of active sites, catalyst deactivation, and moisture effects. *ACS Catal.*, **8** (2018) 1376
- 27) D. Scarano, Bertarione, S, Spoto, G, Zecchina, A and Areán, C. O: FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide. *Thin Solid Films*, **400** (2001) 50
- 28) V. Schott, Oberhofer, H, Birkner, A, Xu, M, Wang, Y, Muhler, M, Reuter, K and Wöll, C.: Chemical activity of thin oxide layers: strong interactions with the support yield a new thin-film phase of ZnO. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (2013) 11925
- 29) H. Noei, Qiu, H, Wang, Y, Muhler, M and Wöll, C: Hydrogen loading of oxide powder particles: A transmission IR study for the case of zinc oxide. *ChemPhysChem*, **11** (2010) 3604