

La catalyse assistée par plasmas froids au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS)

Federico AZZOLINA-JURY

La catalyse assistée par plasmas froids est une nouvelle thématique basée sur le couplage de la catalyse et d'un plasma froid, avec pour principal objectif d'augmenter le rendement des réactions chimiques tout en diminuant la consommation énergétique.

Cette activité de recherche avait été initiée au LCS par Frédéric Thibault-Starzyk peu avant l'arrivée de Federico Azzolina-Jury dans le laboratoire. Son activité de recherche est donc centrée sur la catalyse hétérogène assistée par plasmas froids, suivie par spectroscopie infrarouge, et trois axes principaux ont été développés au cours de cette dernière décennie.

L'étude des mécanismes de réactions assistées par plasmas froids à l'aide de cellules infrarouges conçues au LCS

L'étude des mécanismes de réactions vise à comprendre le fonctionnement d'un catalyseur à travers l'observation des espèces créées à sa surface au cours de la réaction. Cette étude est effectuée en utilisant la spectroscopie infrarouge en mode *operando* ou la spectroscopie infrarouge résolue en temps. Cette technique est mise en œuvre grâce aux cellules IR-plasma développées au LCS. Les informations recueillies à partir de ces études permettent l'amélioration et l'optimisation du catalyseur pour une réaction donnée sous plasma.

La réaction d'hydrogénation du CO_2 sous plasma luminescent sous vide partiel, en utilisant des zéolithes dopées au nickel, a été étudiée par spectroscopie IR résolue en temps (« *step scan* ») et un mécanisme de réaction a été proposé pour la première fois avec cette méthodologie [1]. La réaction de méthanation assistée par plasma entraîne principalement la formation de CO, issu de la dissociation du CO_2 dans la phase gazeuse, tandis que CH_4 reste minoritaire à cause de la couverture de la surface active (nickel) par CO. L'analyse FTIR en mode *operando* a permis d'identifier les intermédiaires de réaction (formiates, carbonyles, espèces CH_x) conduisant finalement à CH_4 et H_2O .

La première étude du mécanisme de la réaction de reformage du méthane assistée par plasma DBD à pression atmosphérique a été effectuée, en utilisant une cellule IR conçue dans notre laboratoire [2]. Il s'agit de la première cellule IR à transmission fonctionnant à pression atmosphérique sous plasma DBD. Nous avons également mesuré la température au sein du catalyseur solide (pastille) à partir d'une bande IR caractéristique de BaSO_4 , sensible aux variations de température. Cette étude *operando* du DRM assisté par plasma sur Ru/SiO_2 révèle la formation rapide d'eau adsorbée et, plus tard, d'acide formique, indiquant un rôle clé de l'eau dans le mécanisme réactionnel. La nouvelle méthode de mesure de température a montré que le chauffage du catalyseur sous plasma DBD (70-120 °C) est insuffisant pour expliquer ces espèces, confirmant ainsi leur origine non thermique. Ces résultats apportent des éléments essentiels à la compréhension du synergisme plasma-catalyseur.

Le mécanisme de réaction de méthanation du CO_2 sur un catalyseur Ru/CsUSY (3 %) a été aussi étudiée en utilisant la nouvelle cellule IR plasma DBD [3]. Cette étude a été aussi menée sous chauffage thermique avec une cellule *operando* IR. En catalyse thermique, le catalyseur atteint 72 % de conversion de CO_2 et plus de 95 % de sélectivité en CH_4 , grâce à ses propriétés texturales optimisées, sa basicité, son hydrophobicité et la petite taille des particules de Ru^0 (~ 16 nm). Le mécanisme observé implique des formiates et des carbonyles comme intermédiaires. Sous plasma DBD, les observations IR *operando* révèlent que le CO_2 s'adsorbe sous forme de carbonates sur les sites Cs^+ , générant ensuite des formiates sur Ru^0 puis des carbonyles, qui sont hydrogénés en méthane. Du CO formé dans le plasma en phase gazeuse peut aussi être converti en CH_4 . Les mécanismes thermique et plasma-assisté sont similaires, en raison des conditions douces du plasma, et les critères d'un bon catalyseur thermique restent valables pour la plasma-catalyse.

Ces trois exemples témoignent de la maturité de notre groupe de recherche dans l'étude des mécanismes réactionnels et de la possibilité d'étudier toute réaction catalytique assistée par plasma, en utilisant nos différentes cellules IR développées dans notre laboratoire afin d'optimiser la conception des catalyseurs et de renforcer leur synergie avec les plasmas froids.

L'optimisation de réactions assistées par plasmas pour la valorisation du CO_2

Parmi les réactions de valorisation du CO_2 , nous avons étudié principalement la réaction de méthanation du CO_2 . Nous avons publié une revue scientifique qui analyse les progrès récents dans la méthanation du CO_2 assistée par plasma tout en soulignant l'intérêt du plasma non thermique qui consiste à activer le CO_2 et l'hydrogène à basse température, mais qui reste peu sélectif car il produit principalement du CO [4]. C'est donc l'association plasma et catalyseur qui permet la formation de CH_4 . Cette revue met en avant le rôle central du nickel (abondant et économique), tout en comparant ses performances à celles de métaux nobles (Rh, Ru, Pd) plus actifs mais coûteux. Notre revue met en évidence l'importance des supports (Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, SiO_2 ...) et des promoteurs pour améliorer la dispersion, la basicité et la

stabilité des catalyseurs. Nous avons conclu dans cette revue que la compréhension fine des interactions plasma-catalyseur était limitée, et que la recherche d'un catalyseur optimal pour le procédé de méthanation sous plasma était nécessaire.

Les recherches de cet axe visent à répondre aux limitations mentionnées dans la revue.

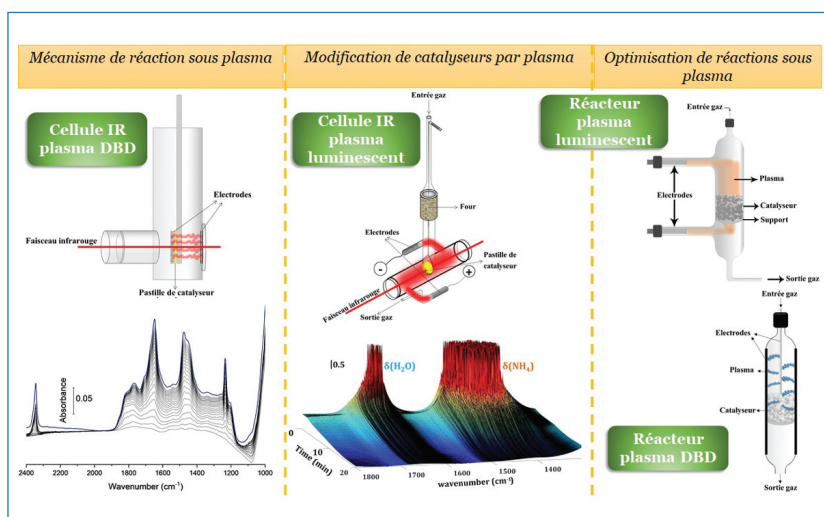
Dans cet axe, les réactions ont été effectuées dans des réacteurs catalytiques assistés par plasmas, pouvant contenir une quantité de catalyseur comprise entre 200 et 3 000 mg.

La réaction de méthanation du CO_2 par plasma luminescent sous vide partiel, en utilisant des zéolithes Ni-USY, a été étudiée sous deux configurations différentes : « in-plasma catalysis » (IPC) et « post-plasma catalysis » (PPC), et ses conditions

opératoires ont été optimisées [5]. La configuration IPC s'est avérée plus efficace pour la production de CH_4 étant donné la courte durée de vie des espèces actives générées en phase gazeuse au sein du plasma (inférieure à 60 ms).

Nous avons également étudié l'effet du support catalytique sur la réaction de méthanation du CO_2 par plasma luminescent sous vide partiel [6]. Le nickel a été supporté sur trois supports différents : Al_2O_3 , SiO_2 et $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Le support influence fortement la méthanation du CO_2 en plasma-catalyse, notamment la sélectivité vers CH_4 . Ni/ Al_2O_3 est le plus performant grâce à sa grande surface, sa capacité d'adsorption et la bonne dispersion du nickel, tandis que Ni/ SiO_2 reste inactif faute d'adsorption du CO. Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ montre une activité intermédiaire due à l'oxydation partielle du nickel sous plasma.

Nous avons récemment synthétisé un catalyseur très prometteur pour la réaction de méthanation du CO_2 . Il s'agit des oxydes mixtes dérivés d'hydrotalcites dopés au nickel [7]. Nous avons considéré trois méthodes de préparation : co-précipitation, imprégnation, et hydrolyse de l'urée. Nos résultats ont montré que le procédé de synthèse influence fortement les propriétés physicochimiques, redox et les performances catalytiques. Le catalyseur obtenu par hydrolyse de l'urée est le plus performant, atteignant une conversion de 82,3 % et une sélectivité en CH_4 de 99,8 % à 300 °C en catalyse thermique. De plus, nous avons proposé une nouvelle méthode de modification des catalyseurs dérivés de l'hydrotalcite en utilisant le tensioactif Pluronic P123 comme agent structurant [8,9]. Cette approche a permis d'améliorer la morphologie, la surface spécifique et la performance catalytique lors de la méthanation du CO_2 . Après calcination, P123 est éliminé, laissant une structure plus poreuse avec une surface spécifique accrue et une taille de pores élargie. Un catalyseur contenant 3 % en poids de P123 a montré d'excellentes performances à basse température : 83,5 % de conversion du CO_2 et 99,5 % de sélectivité en CH_4 à 300 °C. Ces résultats sont attribués à une grande surface, des particules de Ni^0 bien dispersées, et à une basicité élevée liée aux sites basiques faibles et de force moyenne. Ce dernier catalyseur a été modifié par l'ajout de calcium et de baryum afin d'améliorer la performance catalytique de la méthanation du CO_2 assistée par plasma DBD à pression atmosphérique [10]. Le catalyseur contenant 1 % massique en Ca atteint une conversion du CO_2 d'environ 87 % et une sélectivité en CH_4 de 100 % sous plasma avec une puissance de seulement 24,8 W, soit la meilleure efficacité énergétique rapportée à ce jour. L'ajout de Ca et de Ba modifie



la structure et la basicité des catalyseurs, améliore la dispersion du nickel, et accroît sa réductibilité, favorisant ainsi l'activation du CO_2 .

Nous avons également modifié ces catalyseurs par l'ajout de Sc, Y, La et Gd [11]. Les résultats montrent que l'ajout de ces métaux influence fortement la réduction du nickel et la distribution des sites basiques. En particulier, 1 % massique d'yttrium ou de gadolinium augmente le nombre de sites basiques de force moyenne ainsi que les lacunes d'oxygène, améliorant l'activité catalytique. L'incorporation de Sc, Y, La et Gd sur un oxyde mixte dérivé d'hydrotalcite dopé au nickel et modifié par P123 représente une approche novatrice pour optimiser la méthanation du CO_2 , tant en catalyse thermique qu'en plasma-catalyse. Nous avons encore modifié ce catalyseur par l'ajout de métaux de transition (Mn, Fe, Co, Cu) [12]. Nos résultats montrent une conversion de CO_2 et une sélectivité en CH_4 élevées dès 200 °C en catalyse thermique ainsi que sous plasma DBD à pression atmosphérique sans dépôt de coke.

Parmi d'autres réactions de valorisation du CO_2 , nous avons étudié la réaction de méthanation du CO_2 par plasma DBD à pression atmosphérique [13]. Cette étude met en évidence la possibilité de convertir le CO_2 en méthanol dans un réacteur plasma DBD sous pression atmosphérique et à des températures inférieures à 90 °C, contrairement au chauffage conventionnel où la réaction n'a pas lieu dans ces conditions opératoires. Quatre catalyseurs, constitués de cuivre comme métal actif, de ZnO comme promoteur et de deux supports distincts (alumine et ZSM-5), ont été synthétisés, caractérisés et testés. La dissociation du CO_2 en CO se produit principalement dans la phase gazeuse par excitation vibrationnelle et impact électronique, et elle dépend étroitement des propriétés diélectriques et conductrices du catalyseur. Une constante diélectrique élevée (comme avec l'alumine) accroît la densité de plasma et favorise la dissociation du CO_2 , tandis qu'une conductivité ionique importante (comme avec ZSM-5) réduit l'efficacité de la conversion. L'ajout de cuivre augmente la formation de méthanol et de méthane par effet catalytique, mais altère également le comportement diélectrique des supports, entraînant une diminution de la conversion du CO_2 . L'incorporation de ZnO améliore la sélectivité vers le méthanol et le méthane en facilitant la réduction du cuivre et en ajustant le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Le support Al_2O_3 présente une meilleure conversion du CO_2 , tandis que le support ZSM-5 présente un rendement en méthanol plus élevé.

Nous avons aussi étudié le reformage sec du méthane (DRM) sous plasma DBD à pression atmosphérique [2]. Nous avons comparé le comportement catalytique d'un support SiO_2 et d'un catalyseur 3 % Ru/SiO_2 . Les analyses *operando* par spectroscopie infrarouge ont révélé, sur SiO_2 , la formation rapide d'eau adsorbée suivie de l'apparition tardive d'acide formique physisorbé, suggérant l'intervention de radicaux générés dans le plasma et de mécanismes de type Eley-Rideal. Sur Ru/SiO_2 , une élévation de la température de surface induite par le plasma (70-150 °C) a conduit à une moindre adsorption de ces espèces, sans contribution thermique significative à la réaction. Les essais réalisés en réacteur plasma DBD à lit fixe ont montré une conversion du CO_2 et du CH_4 plus élevée sur le support SiO_2 , tandis que la présence de ruthénium favorise la formation d'hydrocarbures légers tels que l'éthylène. Ces résultats mettent en évidence que l'effet catalytique sous plasma ne résulte pas d'une simple activation thermique, mais d'interactions complexes entre le plasma et la surface catalytique, modifiant profondément les voies réactionnelles du DRM.

Cet axe de recherche a permis de mettre en évidence les avancées majeures réalisées dans le domaine de la valorisation du CO_2 par procédés plasma-catalytiques, en particulier pour la réaction de méthanation. Les travaux menés ont démontré le rôle déterminant de la synergie entre le plasma non thermique et les catalyseurs à base de nickel, permettant d'atteindre des conversions élevées et une sélectivité quasi totale en méthane, tout en réduisant la consommation énergétique. L'optimisation des supports et des promoteurs, ainsi que la conception de catalyseurs dérivés d'hydrotalcites modifiés par le tensioactif P123 et dopés par divers éléments (Ca, Ba, Sc, Y, La, Gd, métaux de transition), ont conduit à des performances catalytiques remarquables, aussi bien en catalyse thermique qu'en plasma-catalyse.

Par ailleurs, l'extension de ces recherches à d'autres voies de conversion du CO_2 , telles que la méthanolation et le reformage sec du méthane sous plasma DBD, a permis d'élargir la compréhension des interactions plasma-catalyse et les mécanismes réactionnels associés. L'ensemble de ces résultats met en évidence le potentiel considérable des procédés plasma-catalytiques pour la conversion sélective du CO_2 à basse température, tout en soulignant la nécessité d'approfondir la compréhension fondamentale des phénomènes d'interaction entre les plasmas et les catalyseurs.

L'utilisation des plasmas froids dans la préparation et/ou la modification des catalyseurs

Dans cet axe, nous avons utilisé les plasmas froids pour modifier et améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Nous avons optimisé la préparation de l'alumine (Al_2O_3) à partir de boehmite, ainsi que ses propriétés texturales finales, en utilisant une décharge lumineuse homogène à basse pression. Par rapport à la transformation classique, celle sous plasma est réalisée à plus basse température et en un temps plus court [14]. Les propriétés de la structure de l'alumine ont été considérablement améliorées. L'exposition du AIOOH (boehmite) à un plasma d'oxygène induit des modifications structurales dès les dix premières minutes d'irradiation, permettant d'obtenir une $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumine) avec une surface spécifique plus élevée que celle issue de la déshydratation conventionnelle, grâce à une température de transformation

plus basse. Parallèlement, la taille et le volume des pores diminuent, traduisant une réorganisation structurale liée à l'effet du plasma. Le mécanisme de transformation, étudié par spectroscopie FTIR *operando*, diffère de celui observé sous chauffage classique : le taux accru de libération d'hydrogène et la formation de nouveaux groupements hydroxyle (type II_6), suggérant des modifications des facettes du $\gamma\text{-AlOOH}$.

Nous avons amélioré la basicité de catalyseurs à base d'oxydes mixtes dérivés d'hydrotalcite par plasma luminescent à basse pression [15]. L'adsorption du CO_2 sur des oxydes mixtes dérivés d'hydrotalcite, dopés au nickel et à d'autres métaux de transition, dépend à la fois de la composition du matériau et du traitement plasma. Le plasma augmente la basicité de surface, en modifiant les sites d'adsorption du CO_2 et en transformant les groupes hydroxyle en espèces oxygène de surface. Ces résultats soulignent l'importance des interactions plasma-catalyseur pour la valorisation chimique du CO_2 et fournissent des informations clés pour la conception de processus plasma-catalytiques tels que le reformage à sec du méthane ou l'hydrogénation du CO_2 .

Les plasmas froids ont également servi à la modification de l'acidité de catalyseurs. Notamment, l'acidité d'une zéolithe ZSM-5 (MFI) a été améliorée par déalumination sous plasma oxygène [16]. La synthèse hydrothermale d'une zéolithe ZSM-5 sans agent organique a été effectuée, et son activation par plasma froid a permis d'obtenir la forme HZSM-5 en seulement quinze minutes. Comparée à l'activation thermique classique, l'activation plasma a légèrement réduit la surface spécifique, mais a considérablement augmenté la surface externe (+ 49 %) et provoqué une déalumination partielle, renforçant à la fois les sites acides de Lewis et de Brønsted. Cette modification structurale a amélioré l'activité catalytique de la ZSM-5 dans la réaction de conversion de méthanol en DME, démontrant ainsi le potentiel du plasma froid pour l'activation des catalyseurs acides.

Notre équipe de recherche au LCS a contribué à une « roadmap » sur la catalyse assistée par plasma [17], qui est une pièce importante de la collection « Advances in Plasma for a Sustainable Future », également publiée en 2012 et en 2017. L'objectif de cette roadmap, rédigée par différents experts mondiaux dans leur domaine, est de fournir un aperçu des besoins et des opportunités de recherche dans le domaine riche et diversifié de la catalyse assistée par plasma, ainsi que d'établir une référence pour guider les décisions d'investissement dans ce domaine de recherche émergent.

En collaboration avec le Laboratoire de Physique des Plasmas (LPP) de l'École Polytechnique, une section de la roadmap a été consacrée à plusieurs enjeux actuels du diagnostic *in situ* et des approches expérimentales dans la catalyse-plasma, ainsi qu'à divers défis futurs, y compris les diagnostics *in situ* et les configurations de réacteurs plasma. Ces éléments sont nécessaires pour atteindre des progrès significatifs dans le domaine de la catalyse par plasma, grâce à l'identification de la synergie plasma-catalyseur.

Notre équipe *plasma-catalyse* du LCS a participé à de nombreux projets scientifiques tels que GENCOMM (« *INTER-REG North-West Europe* ») [18] et PIONEER (« *Plasma Catalysis for CO_2 Recycling* », Marie Skłodowska-Curie Action – Innovative Training Network) [19]. Le LCS est actuellement porteur d'un nouveau projet intitulé PLASMA-N-ACT, dans le cadre du Programme et Équipements Prioritaires de Recherche (PEPR SPLEEN), qui s'inscrit dans la stratégie nationale

d'accélération France 2030 pour la décarbonation de l'industrie [20]. L'objectif est de positionner la technologie innovante de la catalyse assistée par plasma non thermique comme une alternative durable et décentralisée au procédé Haber-Bosch, compatible avec la transition énergétique. L'ammoniac (NH_3), produit à plus de 220 millions de tonnes par an, est principalement utilisé dans les engrais et la fabrication de composés chimiques de base. Récemment, il a été proposé comme vecteur d'hydrogène, en raison de sa haute densité énergétique (5,2 kWh/kg) et de sa teneur en hydrogène (17,6 % en poids). Actuellement, plus de 96 % de l'ammoniac est produit par le procédé Haber-Bosch, très énergivore ($T > 500^\circ\text{C}$, $P > 150$ bars), représentant 2,4 % de la consommation mondiale de combustibles fossiles et responsable de 1,2 % des émissions annuelles de CO_2 . Ce procédé, centralisé, n'est pas adapté à l'usage des énergies renouvelables intermittentes, ni à une production d'hydrogène vert *via* l'électrolyse. Face à ces enjeux, de nouvelles voies sont explorées (catalyse photo-, électro- et plasma-assistée). Parmi elles, la catalyse assistée par plasma non thermique se distingue car elle fonctionne à température et pression ambiantes, sans limitation thermodynamique, et permet une dissociation efficace de la liaison triple $\text{N}\equiv\text{N}$, bien que le mécanisme exact reste encore mal compris. Le projet PLASMA-N-ACT vise à :

- Comprendre et améliorer la catalyse plasma-assistée pour la synthèse de NH_3 ;
- Concevoir de nouveaux catalyseurs composites (nitrures de terres rares, métaux de transition, promoteurs alcalins) sur supports SiO_2 ou Al_2O_3 ;
- Étudier le rôle du plasma sur les mécanismes réactionnels *via* des mesures *in situ* et *operando*, la modélisation moléculaire et cinétique ;
- Évaluer la viabilité technico-économique et environnementale de cette méthode, comparée au procédé Haber-Bosch en conditions douces.

En combinant l'expertise en catalyse hétérogène, en diagnostic *in situ-operando* et en plasmas froids, nos travaux s'inscrivent dans une dynamique de recherche innovante, tournée vers la transition énergétique et la décarbonation de l'industrie. La catalyse assistée par plasma non thermique ouvre ainsi des perspectives prometteuses pour des procédés chimiques plus durables, notamment dans la production d'ammoniac vert, alternative au procédé Haber-Bosch. Grâce à des approches interdisciplinaires et des collaborations nationales et internationales, notre ambition est de faire émerger des solutions technologiques concrètes pour une chimie plus propre, flexible et respectueuse de l'environnement.

- [1] F. Azzolina-Jury, F. Thibault-Starzyk, Mechanism of low pressure plasma-assisted CO_2 hydrogenation over Ni-USY by microsecond time-resolved FTIR spectroscopy, *Top. Catal.*, **2017**, 60, p. 1709-21, <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0849-2>
- [2] J. Van Turnhout *et al.*, Observation of surface species in plasma-catalytic dry reforming of methane in a novel atmospheric pressure dielectric barrier discharge *in situ* IR cell, *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12, p. 6676-86, <https://doi.org/10.1039/d2cy00311b>
- [3] D. Aceto, M.C. Bacariza, A. Travert, C. Henriques, F. Azzolina-Jury, Thermal and plasma-assisted CO_2 methanation over Ru/zeolite: a mechanistic study using *in-situ operando* FTIR, *Catalysts*, **2023**, 13, 481, <https://doi.org/10.3390/catal13030481>
- [4] R. Dębek, F. Azzolina-Jury, A. Travert, F. Maugé, A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide: looking for an efficient catalyst, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, 116, 109427, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109427>

- [5] F. Azzolina-Jury, D. Bento, C. Henriques, F. Thibault-Starzyk, Chemical engineering aspects of plasma-assisted CO_2 hydrogenation over nickel zeolites under partial vacuum, *J. CO_2 Util.*, **2017**, 22, p. 97-109, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.09.017>
- [6] R. Dębek, F. Azzolina-Jury, A. Travert, F. Maugé, F. Thibault-Starzyk, Low-pressure glow discharge plasma-assisted catalytic CO_2 hydrogenation: the effect of metal oxide support on the performance of the Ni-based catalyst, *Catal. Today*, **2019**, 337, p. 182-194, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.039>
- [7] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, On the influence of the preparation routes of NiMgAl-mixed oxides derived from hydrotalcite on their CO_2 methanation catalytic activities, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47, p. 37783-91, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.278>
- [8] M. Nguyen-Quang *et al.*, Unveiling the potential of surfactant Pluronic-P123 application during the synthesis of Ni-hydrotalcite-derived catalysts for low-temperature CO_2 methanation: a novel approach, *Appl. Mater. Today*, **2023**, 32, 101805, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101805>
- [9] M. Quang Nguyen *et al.*, Method for the synthesis of solid mixed oxides containing oxides of nickel, magnesium and aluminium and optionally an activator; associated mixed oxides, catalysts and uses, Brevet WO2024083842, France, **2024**.
- [10] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, Why is calcium an effective promoter for plasma CO_2 methanation over polymer P123-modified NiMgAlOx-mixed oxide catalysts?, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2023**, 336, 122952, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122952>
- [11] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, Synergistic effects of rare-earth and lanthanoid elements on P123-modified Ni-HiMO catalysts for enhanced CO_2 methanation under thermal and DBD-assisted conditions, *Catal. Sci. Technol.*, **2024**, 14, p. 5073-85, <https://doi.org/10.1039/d4cy00475b>
- [12] M. Nguyen-Quang, B. Samojeden, P. Da Costa, M. Motak, F. Azzolina-Jury, Next generation of mixed oxide-based LDHs catalysts for low-temperature CO_2 methanation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, 149, 150122, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150122>
- [13] M. Quezada Feliz, I. Polaert, A. Ledoux, C. Fernandez, F. Azzolina-Jury, Influence of ionic conductivity and dielectric constant of the catalyst on DBD plasma-assisted CO_2 hydrogenation into methanol, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2021**, 54, 334003, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abfddd>
- [14] F. Azzolina-Jury, Novel boehmite transformation into γ -alumina and preparation of efficient nickel base alumina porous extrudates for plasma-assisted CO_2 methanation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2019**, 71, p. 410-424, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.053>
- [15] R. Dębek *et al.*, Operando FT-IR study on basicity improvement of Ni(Mg, Al)O hydrotalcite derived catalysts promoted by glow plasma discharge, *Plasma Sci. Technol.*, **2019**, 21, 045503, <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aaf759>
- [16] J. Schnee, M. Quezada, O. Norosoa, F. Azzolina-Jury, ZSM-5 surface modification by plasma for catalytic activity improvement in the gas phase methanol-to-dimethylether reaction, *Catal. Today*, **2019**, 337, p. 195-200, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.038>
- [17] A. Bogaerts *et al.*, The 2020 plasma catalysis roadmap, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2020**, 53, 443001, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab9048>
- [18] <https://vb.nweurope.eu/projects/project-search/gencomm-generating-energy-secure-communities>
- [19] www.co2pioneer.eu
- [20] www.pepr-spleen.fr/projet/plasma-n-act

Federico AZZOLINA-JURY est maître de conférences (HDR) depuis 2014 à l'ENSICAEN et responsable de la thématique « Catalyse assistée par plasmas » au LCS¹ depuis 2015.

¹Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), CNRS-ENSICAEN-Université de Caen, Caen, 14000, France.

* federico.azzolina-jury@ensicaen.fr