

ПЕРЕРАБОТКА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЙ–ЦЕРИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

© 2023 г. О. В. Голубев^{1,*}, П. С. Ильчук¹, А. А. Садовников¹, А. Л. Максимов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: golubev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 8 ноября 2023 г.

После доработки 20 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Синтезирован ряд CeO_2 – MgO -катализаторов с различным мольным соотношением для плазменно-каталитического разложения CO_2 до CO и O_2 . Катализаторы были приготовлены золь-гель методом и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, рентгенофотозлектронная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, термопрограммированная десорбция CO_2). Установлено, что наивысшая конверсия CO_2 (31%) достигается в присутствии катализатора с наибольшим содержанием CeO_2 . Исследовано также введение в систему H_2 ; показано, что метанирования CO_2 в присутствии синтезированных образцов не происходит, однако конверсия CO_2 до CO увеличивается вследствие повышения мощности разряда в присутствии молекулярного водорода.

Ключевые слова: переработка CO_2 , плазменный катализ, цериевые катализаторы, барьерный разряд

DOI: 10.31857/S0028242123050106, **EDN:** RZWDAI

В связи с проблемой растущих выбросов CO_2 возрастает потребность в новых технологиях для ее решения. Технологии улавливания, хранения и утилизации углерода (CCSU) стали перспективным подходом, позволяющим не только сократить выбросы CO_2 , но и в перспективе превратить их в ценные ресурсы. Утилизация углерода предполагает преобразование CO_2 в полезные продукты с помощью химических, биологических или электрохимических процессов. В качестве примеров можно привести производство синтетического топлива [1, 2], химических веществ [3], строительных материалов [4] и даже сырья для выращивания водорослей [5]. Утилизация CO_2 не только открывает перспективы для экономики, но и помогает

замкнуть углеродный цикл, конвертируя выбросы CO_2 в ценные продукты.

Один из перспективных способов превращения CO_2 в химические вещества с высокой добавленной стоимостью или в «строительные блоки» для таких продуктов – низкотемпературный плазменно-каталитический подход. Химические реакции в плазме протекают при умеренных температурах и атмосферном давлении и являются высокоэнергетическими за счет образующихся при этом электронов, ионов и других активных частиц. Высокие уровни энергии плазмы могут расщеплять сложные молекулы с высокой энергией связи, такие как CO_2 , на более простые соединения. Плазмохимические и плазменно-каталитические процессы утилизации CO_2 в настоящее время широко исследуются, что отражено в нескольких недавних обзорных статьях [6–9]. Для активации CO_2 применяют различные источники плазмы; среди них – сверхвысокочастотный [10–12], скользящий дуговой [13–15] источни-

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242123050106 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Обозначения синтезированных образцов

Состав катализатора	Обозначение
10 мол. % MgO – 90 мол. % CeO ₂	Mg10Ce90
25 мол. % MgO – 75 мол. % CeO ₂	Mg25Ce75
50 мол. % MgO – 50 мол. % CeO ₂	Mg50Ce50
75 мол. % MgO – 25 мол. % CeO ₂	Mg75Ce25
90 мол. % MgO – 10 мол. % CeO ₂	Mg90Ce10

ки и барьерный разряды (БР) [16–22]. Наиболее часто используется плазма барьерного разряда, что обусловлено простотой реактора и низкой рабочей температурой.

При добавлении катализатора конверсия CO₂ может быть повышена за счет взаимодействия CO₂ с поверхностью катализатора и последующей диссоциации связи C=O в молекуле. На основании проведенного ранее обзора литературы [23] было выявлено, что перспективные материалы, способствующие плазменно-каталитической диссоциации CO₂, можно разделить на две группы.

Одна из них – группа оксидов металлов с основными свойствами, в частности оксиды щелочноземельных металлов. Основные свойства таких оксидов способствуют адсорбции CO₂ на поверхности. Перспективные материалы для адсорбции CO₂ – CaO и MgO, описанные в работах [24–26].

Вторая группа веществ для плазменно-каталитического удаления CO₂ – оксиды, обладающие кислородными вакансиями, например, CeO₂. Благодаря наличию дефектов в кристаллической структуре и способности накапливать кислород можно в присутствии CeO₂ проводить различные каталитические процессы утилизации CO₂ [27–29]. Сочетание CeO₂ и MgO в катализаторе может быть эффективным для плазменно-каталитической диссоциации, что было предварительно исследовано в работах [30, 31]. Установлено, что более высокая каталитическая активность катализатора на основе MgO–CeO₂ (по сравнению с CaO–CeO₂, CeO₂ и MgO) объясняется сочетанием слабых основных центров и кислородных вакансий на поверхности катализатора. Однако более детальное изучение влияния основных центров и кислородных вакансий на плазменно-каталитическую конверсию CO₂ в таких бинарных системах осталось за рамками упомянутых исследований.

Цели данной работы – синтез ряда новых ненанесенных катализаторов MgO–CeO₂ с различным молярным соотношением и исследование их влияния на конверсию CO₂ в процессе плазменно-каталитического разложения, а также возможность проведения гидрирования CO₂ при тех же условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К настоящему времени известны различные способы синтеза ненанесенных адсорбентов MgO–CeO₂ для адсорбции CO₂ [32–35]. Выбор золь-гель метода синтеза с использованием лимонной кислоты обусловлен низкой стоимостью реагентов, отсутствием вредных темплатов и многостадийной подготовки.

Материалы. Для синтеза катализаторов без дополнительной очистки были использованы следующие реагенты: магний азотнокислый шестиводный (ч.д.а., АО «Ленреактив», Россия), церий(III) азотнокислый шестиводный (х.ч., ООО «Центр Технологий Лантан», Россия), кислота лимонная моногидрат (ч., ООО «Компонент-Реактив», Россия). Катализаторы были получены методом золь-гель синтеза по методике [33]. Образцы с различным молярным соотношением MgO–CeO₂ имели следующие обозначения (табл. 1).

Для синтеза образцов расчетные количества Mg(NO₃)₂ · H₂O, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и лимонной кислоты растворяли в расчетном количестве дистиллированной воды в плоскодонной колбе и перемешивали в течение 3 ч при 80°C на водяной бане. Полученный раствор упаривали, сушили при 110°C в течение 8 ч, затем прокаливали при 150°C в течение 10 ч. После этого образец нагревали от 25 до 450°C (2 ч) и прокаливали при этой температуре 450°C в течение 6 ч. Количества реагентов, использованных для синтеза, приведены в табл. S1. Был получен порошок от бледно-желтого до светло-серого цвета. Перед проведением плазменно-каталитического эксперимента порошкообразный катализатор под давлением формировали в таблетки, дробили, а затем просеивали на ситах для получения фракции 1.0–1.5 мм.

Физико-химический анализ. Текстульные характеристики ($S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{пор}}$, $d_{\text{пор}}$) полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции N₂ на приборе Belsorp miniX (Microtrac

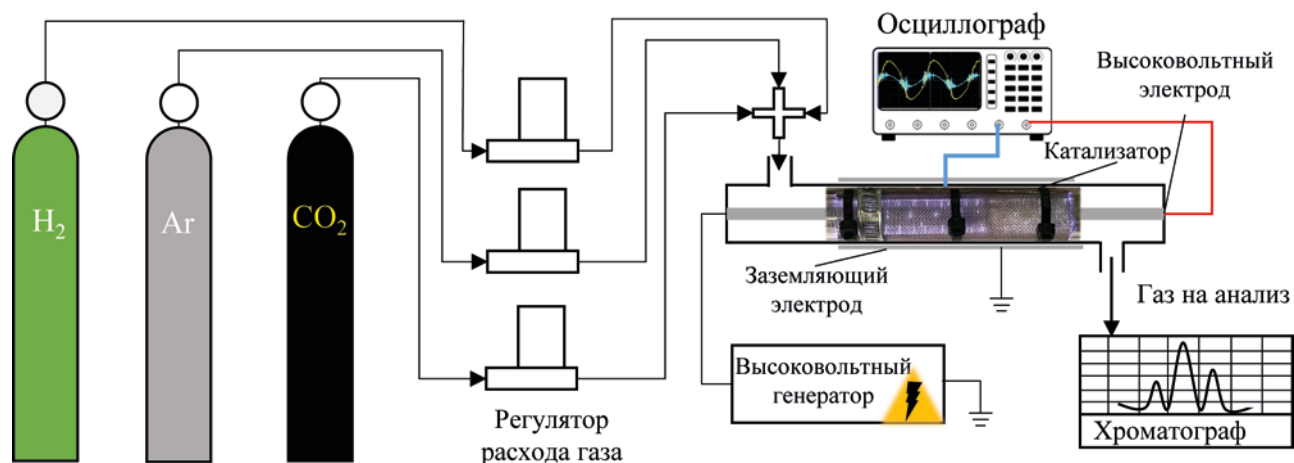


Рис. 1. Схема реактора барьерного разряда.

MRB, Германия). Перед анализом образец дегазировали при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 10$ Па в течение 24 ч. Для расчета площади поверхности применяли теорию Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений $(P/P_0) = 0.05\text{--}0.20$. Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного N_2 при $P/P_0 = 0.95$. Для определения диаметра пор по ветви десорбции применяли метод Барретта–Джойнера–Халенды. Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ на дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 (Япония) с CuK_α -излучением, оснащенном гониометром Rigaku D/Max-RC (скорость вращения $1^\circ/\text{мин}$; шаг 0.04°). Идентификацию дифрактограмм осуществляли по базе данных PDF-2 ICDD. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS) проводили на электронном спектрометре PREVAC EA15 (Польша). В качестве источника первичного излучения использовали AlK_α ($h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). Деконволюцию пиков проводили с помощью программы PeakFit с вычитанием фона Ширли и последующей подгонкой к функциям Фойгта. Содержание элементов (Mg и Ce) определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЭС) на приборе ARL Perform'x Sequential XFR (Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Перед анализом каждый образец измельчали и прессовали в таблетку с H_3BO_3 . Основные свойства катализаторов оценивали методом CO_2 -температурной программированной десорбции (CO_2 -ТПД) на оборудова-

нии УСГА-101 (ООО «Юнисит», Россия). Образец катализатора нагревали в токе He при 512°C в течение 40 мин для удаления молекул H_2O и O_2 , а затем насыщали CO_2 при температуре 60°C в течение 24 мин. Адсорбированный CO_2 затем удаляли при температуре 102°C , а процесс десорбции CO_2 анализировали с помощью детектора по теплопроводности.

Морфологию поверхности и элементный анализ образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия), оснащенном детектором Oxford Instruments X-Max EDX, работающим при напряжении 20 кВ.

Отложение углерода на катализаторах оценивали методом CHNS-анализа на анализаторе Flash 2000 (Thermo, Великобритания). Образец массой 1–2 мг нагревали до 2000°C в потоке O_2 с последующим хроматографическим анализом оксидов, образовавшихся в процессе горения.

Термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА-ДСК) проводился на анализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo) в диапазоне температур $30\text{--}900^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха.

Плазменно-каталитические эксперименты
Оценку активности катализаторов проводили с использованием лабораторной плазменно-каталитической установки (рис. 1).

Таблица 2. Текстуальные характеристики синтезированных образцов и реальное содержание оксидов металлов в них

Образец	Текстуальные характеристики			Содержание оксидов, мол. %	
	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм	MgO	CeO ₂
Mg10Ce90	25	0.07	15	13	87
Mg25Ce75	20	0.07	9	29	71
Mg50Ce50	45	0.17	14	53	47
Mg75Ce25	72	0.21	10	78	22
Mg90Ce10	142	0.35	9	93	7

Установка состояла из блока подачи газов, реактора, высоковольтного источника питания и измерительных приборов. В качестве реактора и диэлектрического барьера использовали кварцевую трубку (внешний диаметр 16 мм, толщина стенки 2 мм, длина 160 мм). Стальной стержень ($d = 8$ мм) с винтовой резьбой внутри реактора служил высоковольтным электродом, стальная сетка (размер ячейки 0.5 мм, длина 80 мм) располагалась с внешней стороны реактора и служила заземляющим электродом.

Газовые смеси, состоящие из CO₂ и Ar (10 об. % CO₂ – 90 об. % Ar) или CO₂, H₂ и Ar (10 об. % CO₂ – 40 об. % H₂ – 50 об. % Ar), подавали в реактор с помощью регуляторов массового расхода РРГ-20 (ООО «Элточприбор», Россия). Образец катализатора (2 см³) помещали в реактор в зоне разряда и фиксировали кварцевой ватой с обоих концов слоя. Высоковольтный источник питания генерировал синусоидальный сигнал с частотой 23 кГц. Эксперименты проводили в диапазоне напряжений 3.4–4.8 кВ. Продолжительность эксперимента составляла 2 ч для получения и анализа трех проб газовой смеси на выходе из реактора. Регистрацию электрических сигналов (тока и напряжения) осуществляли с помощью осциллографа Tektronix TDS 2012B (Tektronix, США). По площади образующихся на экране фигур Лиссажу рассчитывали поглощенную мощность плазмы по следующему уравнению [36]:

$$P = fW = fC_n A, \quad (1)$$

где C_n – емкость конденсатора, подключенного последовательно с реактором, f – частота приложенного напряжения, A – площадь фигуры Лиссажу.

Газообразные продукты реакции (CO, O₂, CH₄) вместе с исходной смесью (CO₂, H₂) анализируют

нали на газовом хроматографе ПИА (ООО «НПФ МЭМС», Россия) с детектором по теплопроводности. Колонки: для определения CO₂ – адсорбент Hayesep N, длина 2 м; для определения H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO – молекулярные сита 13Å, длиной 2 м. Следует отметить, что содержание Ag в газовой смеси не определяли, поскольку он служил газом-носителем в хроматографе. Конверсию CO₂ (%) рассчитывали по следующему уравнению:

$$X(\text{CO}_2) = \frac{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}} - v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}} \times 100, \quad (2)$$

где $v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}$ – количество CO₂, поданного в реактор, $v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}$ – количество CO₂ в выходящем потоке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов. По результатам низкотемпературной адсорбции N₂ можно установить, что с увеличением содержания MgO в образце площадь поверхности увеличивается с 25 до 142 м²/г, а также увеличивается объем пор (табл. 2). Это объясняется использованием лимонной кислоты при синтезе катализатора. Лимонная кислота играет роль хелатирующего агента для ионов Mg²⁺, а также порообразователя [37]. Таким образом, чем выше содержание Mg²⁺ на стадии приготовления катализатора, тем более развитая поверхность и более крупные поры образуются в образце после прокаливании.

Изученные изотермы адсорбции образцов в соответствии с классификацией ИЮПАК относятся к изотермам IV типа с петлей гистерезиса (рис. S1). Таким образом, образец содержит мезо-

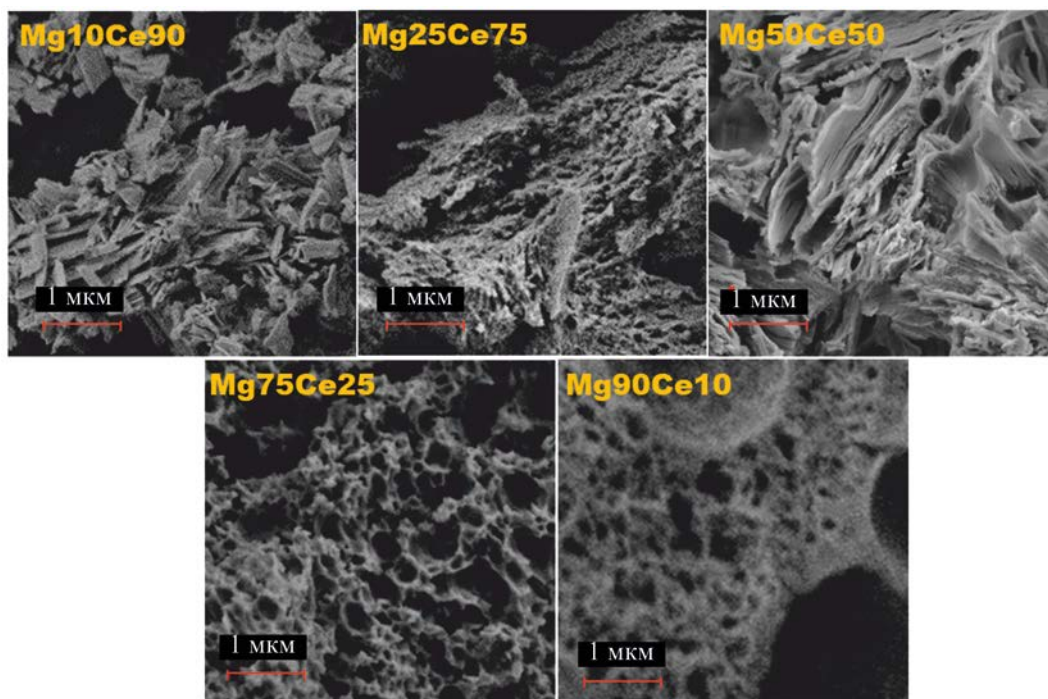


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии полученных образцов.

поры, и сила взаимодействия между поверхностью образцов и адсорбтивом относительно слабая. Изменение морфологии поверхности образцов также наблюдается на РЭМ-изображениях (рис. 2).

Образец Mg10Ce90 характеризовался хлопьевидной структурой, которая в дальнейшем преобразовывалась в губчатую пористую структуру в образце Mg90Ce10 с размером ячеек 50–200 нм. Образцы Mg75Ce25 и Mg90Ce10 можно охарактеризовать как мезо-макропористые материалы, поскольку они обладают как мезопорами (опреде-

ленными по низкотемпературной адсорбции N_2), так и макропорами (определенными по РЭМ). Анализ РЭМ-изображений подтверждает утверждение о том, что с увеличением содержания Mg^{2+} в исходном растворе формируется широкопористая структура за счет добавления лимонной кислоты в процессе синтеза катализатора. Для оценки элементного состава на поверхности образца был применен энергодисперсионный рентгеновский анализ (рис. S2–S6, табл. 3). Было обнаружено, что соотношение Mg : Ce близко к расчетным данным и согласуется с данными РФА.

Фазовый состав полученных катализаторов был определен методом РФА. Из дифрактограмм (рис. 3а) видно, что характерные сигналы MgO при $2\theta = 43^\circ$ и 62.5° отсутствуют на дифрактограммах Mg10Ce90 и Mg25Ce75, но появляются на дифрактограммах образцов с большим содержанием MgO. Возможным объяснением этого факта может быть то, что, с уменьшением содержания MgO в образце, фаза MgO становится преимущественно аморфной, чем обуславливается высокая дисперсность фазы. Пики при $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 48^\circ, 57^\circ, 70^\circ$ и 77° соответствуют фазе CeO_2 [38]. Следует также от-

Таблица 3. Содержание элементов на поверхности катализаторов, определенное с помощью энергодисперсионной спектроскопии

Образец	Ат., %		
	O	Mg	Ce
Mg10Ce90	70.5	1.9	27.7
Mg25Ce75	70.2	6.9	22.9
Mg50Ce50	62.9	22.1	15.0
Mg75Ce25	63.6	26.3	10.0
Mg90Ce10	69.5	27.0	3.5

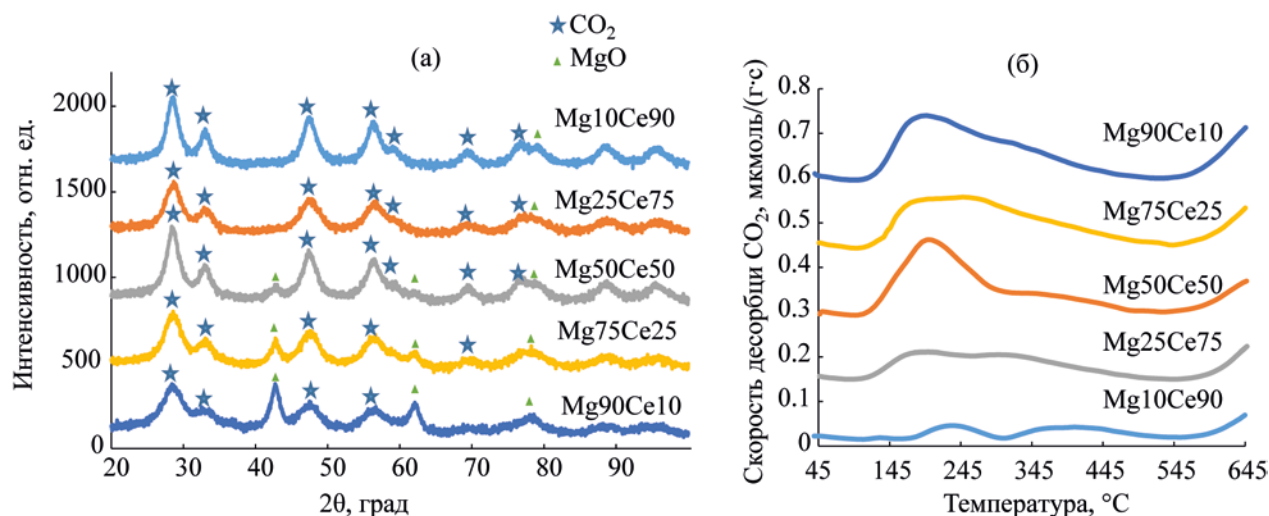


Рис. 3. Дифрактограммы (а) и кривые термопрограммируемой десорбции (б) синтезированных образцов.

метить, что по данным РФА, смешанные оксиды не образуются.

При определении основности катализаторов методом CO_2 -ТПД установлено (рис. 3б), что с повышением мольной доли MgO в катализаторе увеличивается содержание основных центров. Наименьшая концентрация основных центров была характерна для образца $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$ (табл. 4), что связано с наименьшим содержанием MgO в катализаторе. Следует отметить, что в ряду $\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$ – $\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$ – $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_{10}$ основные свойства изменяются незначительно, что может быть связано со схожим содержанием атомов Mg на поверхности, что определено по результатам ЭДС (табл. 3).

По данным РФЭС, образцы содержат на поверхности атомы Ce , Mg и O (рис. 4). На спектре $\text{Ce}3d$ после деконволюции присутствуют следующие пики: u''' (917 эВ), u'' (907 эВ), u (901 эВ), v'''

(898 эВ), v'' (888 эВ), v (882 эВ), которые относятся к Ce^{4+} (CeO_2), и пики u' (903 эВ), v' (885 эВ), которые относятся к Ce^{3+} (Ce_2O_3). Исходя из площади пиков Ce^{4+} и Ce^{3+} рассчитывали содержание CeO_2 . Площади пиков после деконволюции для каждого образца, полуширина и рассчитанное содержание CeO_2 приведены в табл. S2. Видно, что наибольшее содержание CeO_2 составило 92% (образец $\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$), а наименьшее – 68% (образец $\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$). Таким образом, строгой зависимости между молярным соотношением $\text{MgO} : \text{CeO}_2$ и содержанием Ce^{4+} не наблюдается. В спектрах $\text{O}1s$ наблюдаются два пика. Пик при 532 эВ соответствует MgO , а пик при 529 эВ – CeO_2 (табл. S3). Из спектров хорошо видно, что пик при 532 эВ возрастает по мере увеличения содержания MgO в образце. Такая же тенденция наблюдается и на спектрах $\text{Mg}2p$. Здесь присутствует только один пик, который относится к MgO . С увеличением содержания

Таблица 4. Характеристики основных центров, определенные методом термопрограммируемой десорбции CO_2

Образец	Концентрация основных центров, мкмоль/г		
	слабые (100–300°C)	сильные (300–500°C)	всего
$\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$	16	25	41
$\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$	52	65	117
$\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$	190	–	190
$\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$	198	–	198
$\text{Mg}_{90}\text{Ce}_{10}$	200	–	200

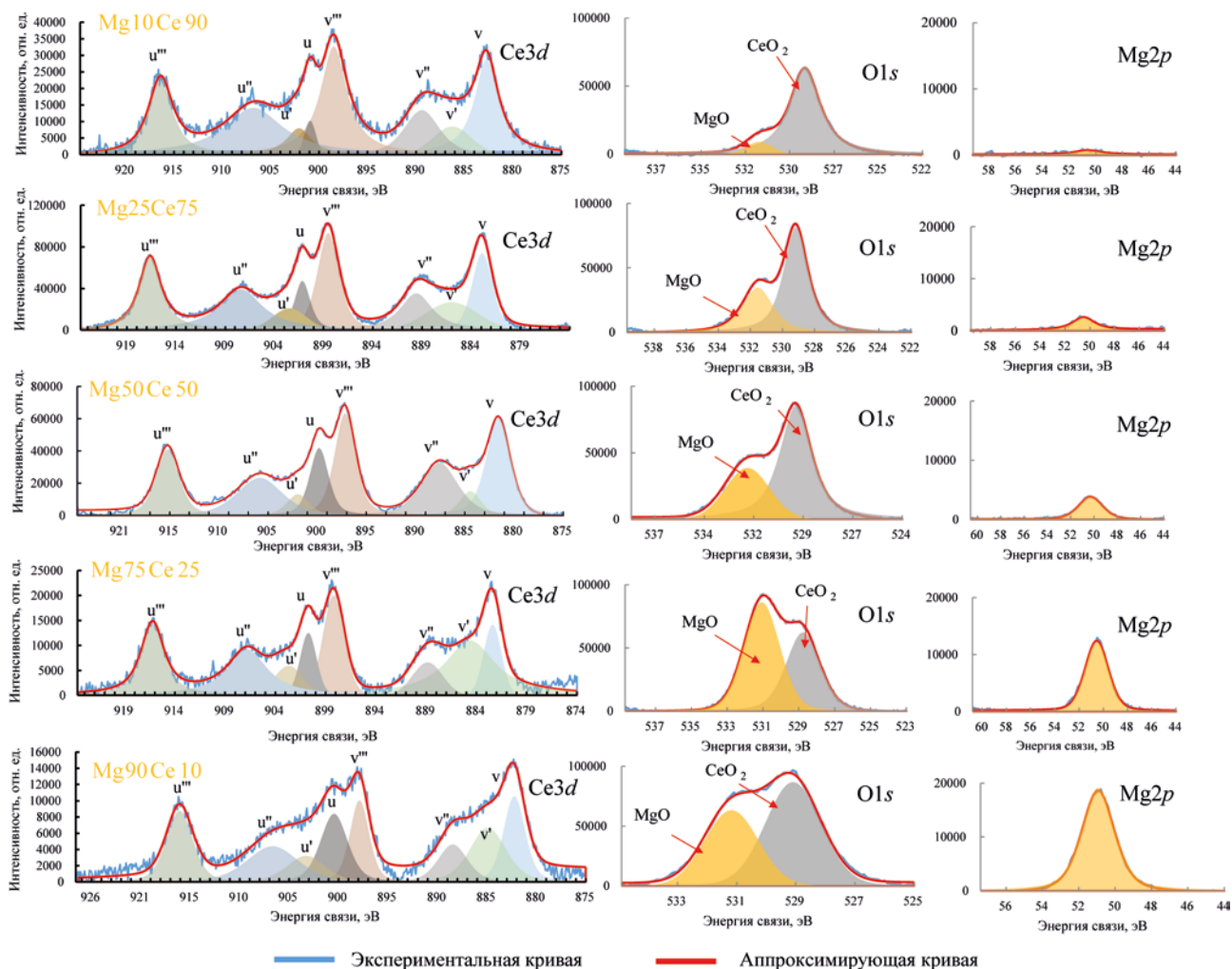


Рис. 4. РФЭ-спектры синтезированных катализаторов.

MgO в катализаторе площадь пика увеличивается (табл. S4).

Плазменно-каталитические эксперименты

На рис. 5б представлены осциллограммы напряжения и тока. Амплитуда синусоидального сигнала напряжения увеличивается при повышении значения входного напряжения. На осциллограммах тока разряда хорошо видны микроразряды. Амплитуда токового сигнала остается неизменной, как и плотность микроразрядов при увеличении напряжения. Видно, что фигура Лиссажу растягивается по горизонтальной оси, что связано с увеличением напряжения. Сигнал заряда остается практически неизменным независимо от величины входного напряжения. Таким образом, увеличение поглощае-

мой мощности разряда объясняется составляющей напряжения.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2

Разложение диоксида углерода осуществляли в реакторе барьерного разряда, заполненном синтезированными катализаторами, в течение 2 ч с постепенным повышением напряжения от 3.4 кВ до 4.8 кВ. Из рис. 6 видно, что в отсутствие катализатора (холостой опыт) конверсия CO_2 достигает 9–17%, в зависимости от потребляемой мощности. Это согласуется с предыдущими полученными результатами [31], где конверсия CO_2 в отсутствие катализатора составляла 11%. При добавлении катализатора конверсия CO_2 увеличивалась до 31%. Наибольшая конверсия была достигнута в присут-

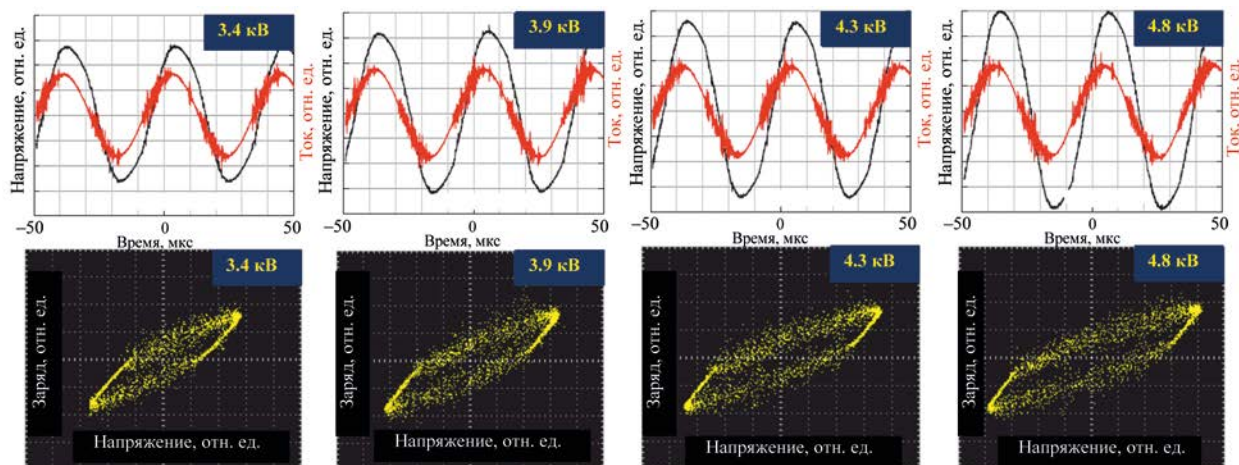


Рис. 5. Осциллограммы тока и напряжения и фигуры Лиссажу, снятые при плазменно-каталитическом разложении CO_2 в присутствии образца $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$. Шкала сигнала напряжения – 5 В/дел., шкала сигнала тока – 2 В/дел.

ствии образцов $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$ и $\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$ при напряжении 4.8 кВ. Можно сделать вывод, что более развитая поверхность образцов катализаторов не играет важной роли в плазменно-каталитическом разложении CO_2 , поскольку $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$ и $\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$ характеризуются наименьшими значениями удельной площади поверхности (20–25 $\text{m}^2/\text{г}$) и объема пор (0.07 $\text{cm}^3/\text{г}$). Аналогичное наблюдение приводится в работе [24], а которой показано, что высокая удельная поверхность Al_2O_3 не оказывает влияния на плазменно-каталитическую конверсию CO_2 .

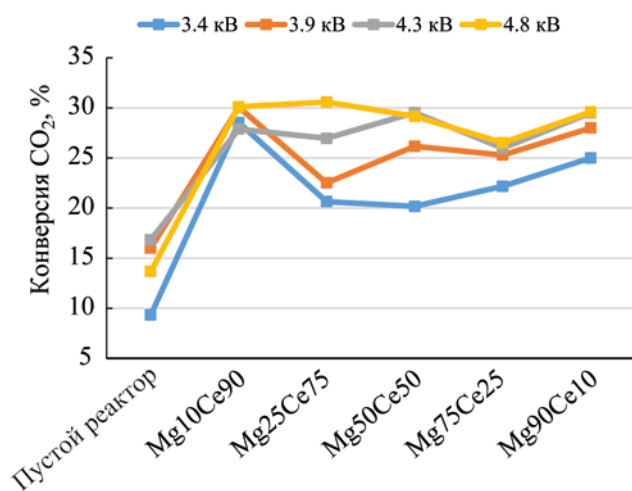


Рис. 6. Конверсия CO_2 в барьерном разряде при напряжении 3.4–4.8 кВ в присутствии синтезированных катализаторов.

Газовая смесь на выходе из реактора состояла из CO_2 , CO , O_2 и N_2 . После вычитания доли N_2 и O_2 (полученных из примеси воздуха), было рассчитано соотношение $[\text{CO}]/[\text{O}_2]$, которое составило 2 ± 0.2 . Это соотношение указывает на то, что основным продуктом разложения CO_2 является CO , а не твердый углерод. В данных условиях реакции образование твердого углерода маловероятно, поскольку реакция разложения CO_2 до C и O_2 требует чрезвычайно высоких температур (6000–7000°C). Тем не менее, после реакции был проведен анализ катализаторов с целью выявления осаждения углерода, о чем будет описано далее.

При увеличении поглощаемой мощности (с ~5.5 до ~6.5 Вт) конверсия CO_2 возрастает, что в первую очередь связано с усилением электрического поля и образованием в плазме более активных частиц. В данном исследовании было достаточно сложно сравнить активность $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ -катализаторов при повышенной мощности, поэтому была поставлена задача не по достижению максимально возможной конверсии, а по сравнению активности катализаторов $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ в схожих условиях. Как видно из рис. 6, при напряжении 3.4–3.8 кВ наибольшую активность в диссоциации CO_2 проявляет образец $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$, в присутствии $\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$ и $\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$ конверсия снижается с последующим увеличением в присутствии $\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$ и $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_{10}$. Предположительно, при сочетании основных свойств MgO и

Таблица 5. Содержание кислородных вакансий в фазе CeO_2 , рассчитанное по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Образец	Количество кислородных вакансий
Mg10Ce90	0.11
Mg25Ce75	0.15
Mg50Ce50	0.08
Mg75Ce25	0.32
Mg90Ce10	0.23

кислородно-дефицитной структуры CeO_2 доминирующая роль в разложении CO_2 принадлежит кислородным вакансиям, а не основным центрам. Из данных РФЭС и деконволюции площади пика было рассчитано содержание кислородных вакансий по соотношению $[\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})]$ [39]. Из табл. 5 видно, что в образцах Mg75Ce25 и Mg90Ce10 содержание кислородных вакансий в оксиде церия выше, чем в других образцах, однако, вследствие наибольшего содержания оксида церия в катализаторе Mg10Ce90, конверсия CO_2 в присутствии указанного образца являлась наивысшей. Это объясняется тем, что при одинаковом объеме катализатора в реакторе масса катализатора будет разной.

Другой вероятный эффект в увеличении конверсии CO_2 в присутствии образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 (по сравнению с Mg50Ce50) может следовать из морфологии поверхности катализатора. Согласно РЭМ-изображениям (рис. 2), указанные образцы обладают макропорами, образовавшимися в процессе синтеза. В работе [40] сообщалось о микроразрядах, которые могут образовываться внутри пор катализатора размером 4–100 нм. Такие микроразряды усиливают локальное электрическое поле и тем самым могут повышать конверсию CO_2 . На рис. 7 видно, что в присутствии образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 плотность микроразрядов выше, чем в присутствии других катализаторов: наблюдается большее количество пиков на осциллограмме тока с большей амплитудой (выделено на рис. 7). Это наблюдение может свидетельствовать о преимуществе пористой структуры в плазменно-каталитическом процессе в данных условиях.

Для обобщения вышеперечисленных свойств катализатора, влияющих на процесс плазменно-каталитического разложения CO_2 , была рассчитана удельная каталитическая активность. Поскольку катализаторы с различным содержанием CeO_2 имели разную плотность, масса катализатора в реакторе варьировалась (катализатор загружали по объему).

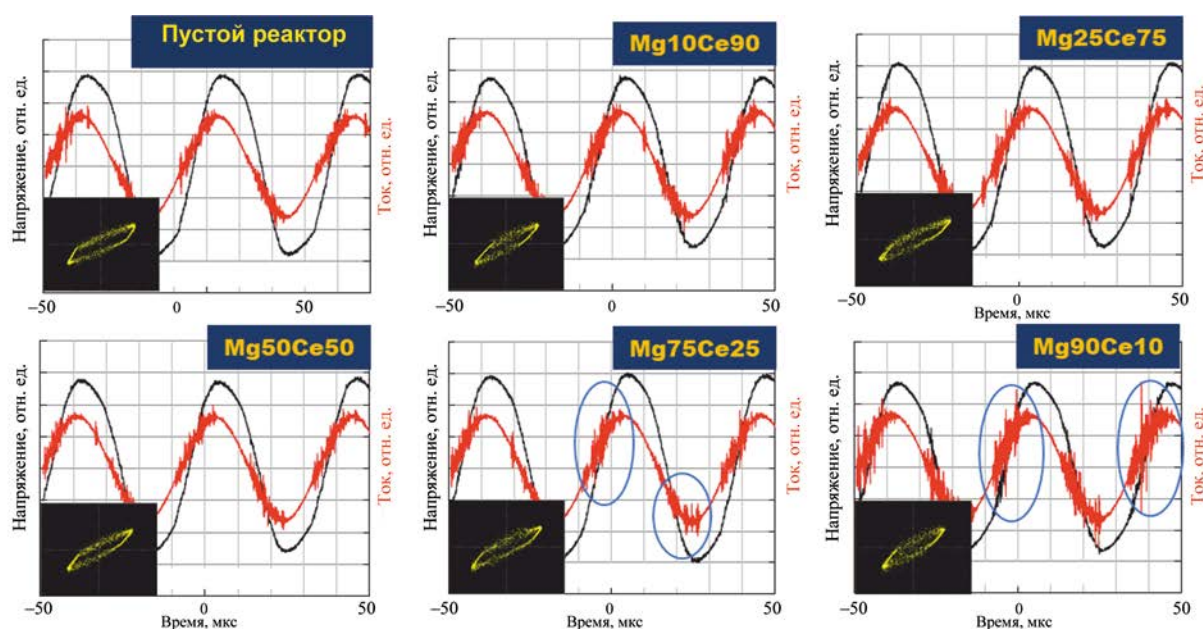


Рис. 7. Осциллограммы тока и напряжения и фигуры Лиссажу, снятые при плазменно-каталитическом разложении CO_2 при напряжении 3.4 кВ. Шкала сигнала напряжения – 5 В/дел., шкала сигнала тока – 2 В/дел.

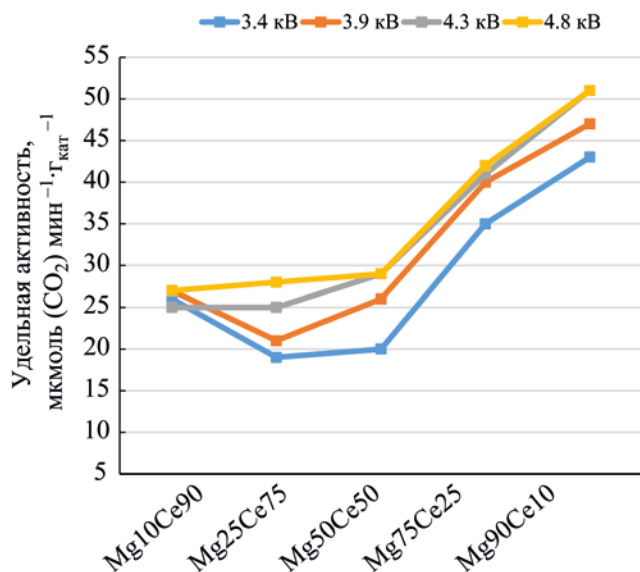


Рис. 8. Удельная каталитическая активность образцов в процессе плазменно-каталитического разложения CO_2 .

Для определения активности 1 г образца (т.е. какое количество CO_2 преобразуется на 1 г катализатора в минуту) была проведена нормализация графиков активности (рис. 8).

Как видно, удельная активность растет с увеличением содержания MgO в образце. Однако проводить сравнение образцов с одинаковой массой затруднительно, поскольку параметры разряда будут отличаться при различном объеме образца внутри зоны плазмы. Другая причина заключается в том, что время взаимодействия газа с катализатором будет различаться. Таким образом, можно сделать

вывод, что образцы на основе MgO более эффективны в разложении CO_2 на единицу массы катализатора, а образцы на основе CeO_2 – на единицу объема катализатора.

Разложение CO_2 в присутствии H_2 . Поскольку перспективным процессом утилизации углекислого является его конверсия в метан и углеводороды, было проведено исследование влияния добавления в систему H_2 для выявления возможности метанирования CO_2 при тех же условиях реакции. Результаты экспериментов показали, что полученные катализаторы не проявляют активность в процессе метанирования CO_2 . Селективность по CH_4 была относительно низкой (2–4%), а образование CH_4 происходило скорее плазменным, чем каталитическим путем. Восстановление CO_2 до CH_4 является восьмизлектронным процессом, поэтому в качестве каталитического активного центра необходимы переходные металлы, например Ni , Ru , Pt и др. Отмечено, однако, что конверсия CO_2 была выше, чем в отсутствие H_2 (40% в присутствии Mg10Ce90 против 31% в газовой смеси CO_2 – Ar). Следует также отметить, что в отсутствие катализатора (в пустом реакторе) конверсия CO_2 была сопоставима с таковой в присутствии исследуемых образцов (рис. 9), что свидетельствует об отсутствии эффекта от введения катализатора. Более высокая конверсия CO_2 в присутствии H_2 может быть объяснена увеличением мощности в присутствии молекулярного газа. Как объясняется в работах [41, 42], изменение состава газа в достаточной степени влияет на физические характеристики плазмы: температуру газа,

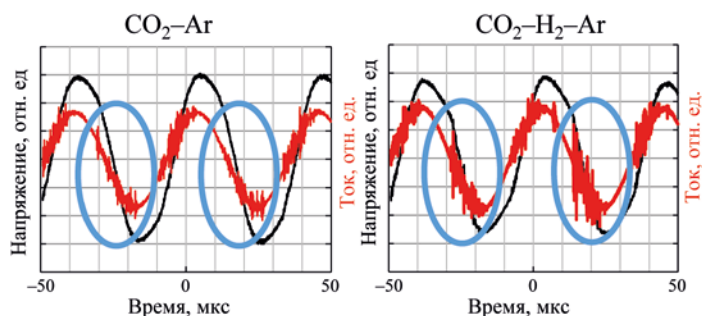
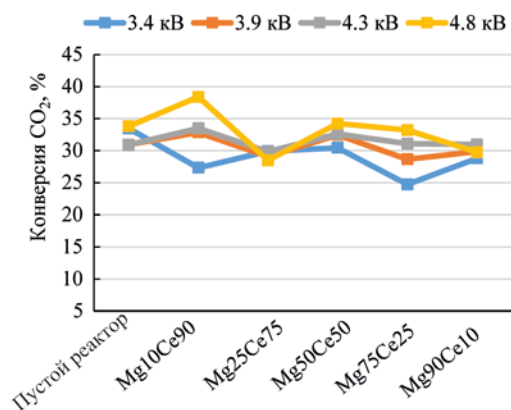


Рис. 9. Результаты эксперимента по разложению CO_2 в присутствии H_2 и разрядные характеристики процесса в отсутствие (смесь CO_2 – Ar) и в присутствии H_2 (смесь CO_2 – H_2 – Ar) при напряжении 3.4 кВ (образец Mg75Ce25). Шкала сигнала напряжения – 5 В/дел., шкала сигнала тока – 2 В/дел.

Таблица 6. Баланс газовых смесей во входном и выходном потоке при проведении процесса с использованием образца Mg10Ce90 при напряжении 3.4 кВт

Концентрация, об. %	CO ₂	CO	O ₂	H ₂	CH ₄	Ar	Всего (без Ar)
До реакции	10.5	–	–	43	–	ост.	53.5
После реакции	8.2	2.1	0.1	39.2	0.7	ост.	50.2

Таблица 7. Содержание углерода в катализаторах до и после экспериментов

Образец	Содержание углерода и водорода, мас. %			
	до реакции		после реакции	
	С	Н	С	Н
Mg10Ce90	0.33	0.28	0.34	0.21
Mg25Ce75	0.76	0.46	0.62	0.24
Mg50Ce50	1.28	0.66	1.00	0.31
Mg75Ce25	1.25	0.89	1.54	0.42
Mg90Ce10	1.58	1.77	2.48	0.80

напряженность приведенного электрического поля и среднюю энергию электронов. Таким образом, добавка H₂ приводит к появлению более активных частиц плазмы, которые оказывают большее влияние на диссоциацию CO₂, чем каталитические реакции на поверхности катализатора. Последний факт проиллюстрирован характеристиками разряда в присутствии и в отсутствие H₂ (рис. 9). При введении в газовую смесь H₂ на осциллограмме тока наблюдаются более плотные микрозаряды, а также расширяются фигуры Лиссажу. Другое возможное объяснение усиления конверсии CO₂ может заключаться в захвате O₂ радикалами H, как описано в работе [43]. Введение H₂ в поток CO₂ в присутствии плазмы приводит к образованию H₂O и, тем самым, ограничивает обратную реакцию: $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

В описанных условиях не представляется возможным оценить образование H₂O вследствие особенностей конструкции установки для отбора проб газа. Однако можно косвенно оценить его содержание при сравнении содержания O₂ на выходе из реактора. Отмечено, что при проведении процесса в смеси CO₂–H₂–Ar, концентрация O₂ в выходящем потоке стремится к нулю (концентрация O₂ в случае CO₂–Ar составляла 0.5–1.0 об. %). Из табл. 6 видно, что концентрация H₂ на выходе уменьшается по сравнению с концентрацией на входе. Разни-

ца между этими значениями может быть связана с образованием H₂O.

Характеристики образцов катализаторов после реакции. После проведения плазменно-каталитических экспериментов были определены характеристики поверхности катализаторов. Для оценки количества кокса после разложения CO₂ использовали элементный анализ образцов методом CHNS. Присутствие углерода, определенное в образцах до реакции, связано с использованием лимонной кислоты в процессе синтеза катализаторов. Чем выше содержание MgO в образце, тем большее количество лимонной кислоты требовалось для синтеза. Таким образом, содержание углерода в синтезированных образцах увеличивается (табл. 7). Из анализа катализаторов после реакции следует, что характеристики поверхности (табл. 8) и содержание углерода практически не изменились в случае образцов Mg10Ce90 и Mg25Ce75. Напротив, в случае образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 происходит резкое снижение удельной поверхности и увеличение содержания углерода. Данные явления, по всей видимости, связаны с превращением MgO либо в MgCO₃, либо в Mg(OH)₂.

Для выявления природы снижения удельной площади был проведен термогравиметрический анализ (рис. S6–S10). На кривой ТГА наблюдаются

Таблица 8. Текстуальные характеристики образцов после реакции разложения CO_2

Образец после реакции	Текстуальные характеристики			
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	изм. $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
Mg10Ce90	21	↓ 4	0.08	18
Mg25Ce75	19	—	0.08	12
Mg50Ce50	22	↓ 23	0.12	19
Mg75Ce25	26	↓ 46	0.15	16
Mg90Ce10	74	↓ 69	0.26	10

три стадии разложения материала. Первая стадия разложения происходит при $\sim 100^\circ\text{C}$ и объясняется удалением физически адсорбированной воды. Вторая стадия при $\sim 350^\circ\text{C}$ связана с разложением $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [44], который мог образоваться из MgO в условиях эксперимента. Следует отметить, что амплитуда этого пика незначительна в случае образца Mg10Ce90 (в котором содержание MgO наименьшее) и увеличивается с ростом содержания MgO . Потеря массы образца Mg90Ce10 на второй стадии составляет $\sim 12\%$. Кроме того, третья стадия разложения при $\sim 565^\circ\text{C}$ может быть связана с разложением MgCO_3 до исходного MgO , а также с выгоранием углерода из лимонной кислоты. Потеря массы на этой стадии наименьшая для образца Mg10Ce90 (1.00%) и наибольшая для образца Mg90Ce10 (2.88%), что коррелирует с содержанием углерода по данным анализа CHNS.

Таким образом, можно заключить, что образцы с высоким содержанием MgO менее стабильны в ходе плазменно-каталитической реакции и нуждаются в реактивации для восстановления физико-химических характеристик. Катализаторы с высоким содержанием церия (Mg10Ce90 и Mg25Ce75) оказались стабильными в указанных условиях и, следовательно, могут сохранять свою каталитическую активность в течение более длительного времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была синтезирована серия катализаторов $\text{MgO}-\text{CeO}_2$, которые применяли для плазменно-каталитического разложения CO_2 . В присутствии катализаторов конверсия CO_2 увеличивалась по сравнению с таковой в отсутствие катализатора с 17 до 31%. Установлено, что конверсия CO_2 не связана с высокой площадью поверхности и сильной основностью катализаторов, а

большая роль в разложении CO_2 отводится CeO_2 и кислородным вакансиям в структуре оксида церия.

Конверсия CO_2 также увеличивалась при наличии макропористой структуры образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 за счет образования микроразрядов внутри пор. Тем не менее, конверсия CO_2 в присутствии этих катализаторов ниже, чем в присутствии Mg10Ce90, содержащего наибольшее количество CeO_2 . Установлено, что полученные катализаторы не эффективны для реакции метанирования CO_2 , добавление H_2 приводило лишь к увеличению конверсии CO_2 за счет увеличения поглощаемой мощности плазмы и улавливания кислорода.

Можно заключить, что положительный эффект от сочетания основного оксида металла (MgO) с CeO_2 может проявляться при небольшом количестве MgO в катализаторе (Mg10Ce90). При снижении содержания церия эффективность разложения CO_2 также снижается. Было отмечено, что катализаторы с более высоким содержанием CeO_2 более стабильны, чем содержащие преимущественно MgO . Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы при дальнейшей разработке катализаторов для разложения CO_2 , метанирования CO_2 , риформинга CO_2 и других процессов, связанных с утилизацией CO_2 в плазме. Дальнейшее исследование плазменно-каталитического разложения CO_2 может быть связано с мезо-макропористыми катализаторами CeO_2 с целью сочетания эффектов от кислородных вакансий и микроразрядов, которые могут образовываться внутри мезо- и макропор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Лебедеву Ю.А. и к.х.н. Голубевой М.А. за помощь в подготовке публикации.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Съемка микрофотографий РЭМ проводилась с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия/Petroleum Chemistry». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев О.В., к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Ильчук П.С., ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9459-8934>

Садовников А.А., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Максимов А.Л., д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlager S., Fuchsbaauer A., Haberbauer M., Neugebauer H., Sariciftci N.S. Carbon dioxide conversion to synthetic fuels using biocatalytic electrodes // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 2429–2443. <https://doi.org/10.1039/C6TA07571A>
2. Chen Y., Guan B., Wu X., Guo J., Ma Z., Zhang J., Jiang X., Bao S., Cao Y., Yin C., Ai D., Chen Y., Lin H., Huang Z. Research status, challenges and future prospects of renewable synthetic fuel catalysts for CO₂ photocatalytic reduction conversion // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 30. P. 11246–11271. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24686-y>
3. Li J., Wang L., Cao Y., Zhang C., He P., Li H. Recent advances on the reduction of CO₂ to important C₂₊ oxygenated chemicals and fuels // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. P. 2266–2279. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.008>
4. Liu B., Qin J., Shi J., Jiang J., Wu X., He Z. New perspectives on utilization of CO₂ sequestration technologies in cement-based materials // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 272. ID 121660. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121660>
5. Saravanan A., Deivayanai V.C., Senthil Kumar P., Rangasamy G., Varjani S. CO₂ bio-mitigation using genetically modified algae and biofuel production towards a carbon net-zero society // *Bioresour. Technol.* 2022. V. 363. ID 127982. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127982>
6. Snoeckx R., Bogaerts A. Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion? // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. ID 5805. <https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>
7. Adwek G., Shen B., Craven M., Wang Y., Kang D., Wu C., Tu X. A review of non-thermal plasma technology: a novel solution for CO₂ conversion and utilization // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 135. ID 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
8. Chen G., Snyders R., Britun N. CO₂ conversion using catalyst-free and catalyst-assisted plasma-processes: recent progress and understanding // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 49. ID 101557. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101557>
9. Debjyoti R., Ye P., Yu J.C., Song C. Recent progress in plasma-catalytic conversion of CO₂ to chemicals and fuels // *Catal. Today*. 2022. V. 423. ID 113973. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.12.004>
10. Kozák T., Bogaerts A. Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 015024. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015024>
11. Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A. Decomposition of carbon dioxide in microwave discharges (an analytical review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 1–20. <http://doi.org/10.1134/S1070427222010018>
12. Ong M.Y., Nomanbhay S., Kusumo F., Show P.L. Application of microwave plasma technology to convert carbon dioxide (CO₂) into high value products: a review // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 336. ID 130447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130447>
13. Nunnally T., Gutsol K., Rabinovich A., Fridman A., Gutsol A., Kemoun A. Dissociation of CO₂ in a low current gliding arc plasmatron // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. ID 274009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274009>
14. Liu J.-L., Wang X., Li X.-S., Likozar B., Zhu A.-M. CO₂ conversion, utilisation and valorisation in gliding arc plasma reactors // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. ID 253001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab7c04>
15. Zhang H., Li L., Xu R., Huang J., Wang N., Li X., Tu X. Plasma-enhanced catalytic activation of CO₂ in a modified gliding arc reactor // *Waste Dispos. Sustain.*

- Energy. 2020. V. 2. P. 139–150. <https://doi.org/10.1007/s42768-020-00034-z>
16. Bogaerts A., Kozak T., van Laer K., Snoeckx R. Plasma-based conversion of CO₂: current status and future challenges // *Faraday Discuss.* 2015. V. 183. ID 217. <https://doi.org/10.1039/C5FD00053J>
17. Ray D., Subrahmanyam Ch. CO₂ decomposition in a packed DBD plasma reactor: influence of packing materials // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 39492–37499. <https://doi.org/10.1039/C5RA27085E>
18. Michielsens I., Uytdenhouten Y., Pype J., Michielsens B., Mertens J., Reniers F., Meynen V., Bogaerts A. CO₂ dissociation in a packed bed DBD reactor: first steps towards a better understanding of plasma catalysis // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 326. P. 477–488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.177>
19. Xu S., Whitehead C.J., Martin P.A. CO₂ conversion in a non-thermal, barium titanate packed bed plasma reactor: the effect of dilution by Ar and N₂ // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 764–773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.090>
20. Lu N., Sun D., Zhang C., Jiang N., Shang K., Bao X., Li J., Wu Y. CO₂ conversion in non-thermal plasma and plasma/g-C₃N₄ catalyst hybrid processes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. ID 094001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa919>
21. Ashford B., Wang Y., Poh C.-K., Chen L., Tu X. Plasma-catalytic conversion of CO₂ to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures // *Appl. Catal. B* 2020. V. 276. ID 119110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119110>
22. Wang L., Du X., Yi Y., Wang H., Gul M., Zhu Y., Tu X. Plasma-enhanced direct conversion of CO₂ to CO over oxygen-deficient Mo-doped CeO₂ // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 14801–14804. <https://doi.org/10.1039/D0CC06514E>
23. Golubev O.V., Maksimov A.L. Plasma-assisted catalytic decomposition of carbon dioxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 617–630. <https://doi.org/10.1134/S1070427222050019>
24. Duan X., Hu Z., Li Y., Wang B. Effect of dielectric packing materials on the decomposition of carbon dioxide using DBD microplasma reactor // *AIChE J.* 2015. V. 61. P. 898–903. <https://doi.org/10.1002/aic.14682>
25. Mei D., He Y., Liu S., Yan J., Tu X. Optimization of CO₂ conversion in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor using design of experiments // *Plasma Process. Polym.* 2016. V. 13. P. 544–556. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500159>
26. Wang B., Li X., Wang X., Zhang B. Effect of filling materials on CO₂ conversion with a dielectric barrier discharge reactor // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 106370. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106370>
27. Ebrahimi P., Kumar A., Khraisheh M.A. A review of CeO₂ supported catalysts for CO₂ reduction to CO through the reverse water gas shift reaction // *Catalysts*. 2022. V. 12. ID 1101. <https://doi.org/10.3390/catal12101101>
28. Ijaz H., Gazali T., Shakeel A., Chennampilly U.A., Alasiri H., Alhooshani K. A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO₂ methanation activity over CeO₂-based catalysts: uncovering, influencing, and tuning strategies // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2023. V. 48. P. 24663–24696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.086>
29. Ahn S.-Y., Jang W.-J., Shim J.-O., Jeon B.-H., Roh H.-S. CeO₂-based oxygen storage capacity materials in environmental and energy catalysis for carbon neutrality: extended application and key catalytic properties // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2023. P. 1–84. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2162677>
30. Lebedev Yu.A., Golubev O.V., Batukaev T.S., Maximov A.L. Decomposition of CO₂ in a barrier discharge in the presence of cerium oxide catalysts // *Tech. Phys. Lett.* 2023. V. 49. P. 4–6. <https://doi.org/10.21883/TPL.2023.05.56015.19521>
31. Golubev O., Maximov A. Hybrid plasma-catalytic CO₂ dissociation over basic metal oxides combined with CeO₂ // *Processes*. 2023. V. 11. ID 1553. <https://doi.org/10.3390/pr11051553>
32. Jin S., Bang G., Liu L., Lee C.-H. Synthesis of mesoporous MgO–CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled combustion // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 288. ID 109587. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109587>
33. Jin S., Ko K.-J., Lee C.-H. Direct formation of hierarchically porous MgO-based sorbent bead for enhanced CO₂ capture at intermediate temperatures // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 371. P. 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.020>
34. Pawar A.A., Lee D., Kim H. Understanding the synergy between MgO–CeO₂ as an effective promoter and ionic liquids for high dimethyl carbonate production from CO₂ and methanol // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 395. ID 124970. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124970>
35. Ruhaimi A.H., Aziz M.A.A. Fabrication of mesoporous CeO₂–MgO adsorbent with diverse active sites via eggshell membrane-templating for CO₂ capture // *Appl. Phys. A* 2022. V. 128. ID 29. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05182-5>
36. Holub M. On the measurement of plasma power in atmospheric pressure DBD plasma reactors // *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* 2012. V. 39. P. 81–87. <https://doi.org/10.3233/JAE-2012-1446>

37. Xu C., Shi S., Dong Q., Zhu S., Wang Y., Zhou H., Wang X., Zhu L., Zhang G., Xu D. Citric-acid-assisted sol-gel synthesis of mesoporous silicon-magnesium oxide ceramic fibers and their adsorption characteristics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 10105–10114. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.279>
38. Parameswaram G., Rao P.S.N., Srivani A., Nageswara Rao G., Lingaiah N. Magnesia–ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate // *Mol. Catal.* 2018. V. 451. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.006>
39. Zheng X., Li Y., Zhang L., Shen L., Xiao Y., Zhang Y., Jiang L. Insight into the effect of morphology on catalytic performance of porous CeO₂ nanocrystals for H₂S selective oxidation // *Appl. Catal. B.* 2019. V. 252. P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.014>
40. Zhang Y., Wang H.-Y., Zhang Y.-R., Bogaerts A. Formation of microdischarges inside a mesoporous catalyst in dielectric barrier discharge plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. ID 054002. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa66be>
41. Горбунов Н.А., Мельников А.С. Влияние молекулярного азота на подвижность электронов в смеси аргона и оптически возбужденных паров натрия // *Журнал технической физики.* 1999. № 4. С. 361–366 [Gorbunov N.A., Mel'nikov A.S. Effect of molecular nitrogen on the electron mobility in a mixture of argon and optically excited sodium vapor // *Tech. Phys.* 1999. V. 44. P. 361–366. <https://doi.org/10.1134/1.1259302>].
42. Смирнов С.А., Тутов В.А., Шикова Т.Г., Овцын А.А., Кадников Д.В. Влияние газообразных продуктов гетерогенных реакций на параметры плазмы аргона // *Прикладная физика.* 2016. № 4. С. 43–48.
43. Aerts R., Snoeckx R., Bogaerts A. In-situ chemical trapping of oxygen in the splitting of carbon dioxide by plasma // *Plasma Process. Polym.* 2014. V. 11. P. 985–992. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400091>
44. Морозов С.А., Малков А.А., Малыгин А.А. Синтез пористого оксида магния термическим разложением основного карбоната магния // *Журн. общей химии.* 2003. Т. 73. № 1. С. 37–42 [Morozov S.A., Malkov A.A., Malygin A.A. Synthesis of porous magnesium oxide by thermal decomposition of basic magnesium carbonate // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. V. 73. P. 37–42. <https://doi.org/10.1023/a:1023466200445>].