

冷等离子体增强制备碳一化学催化剂的研究进展

徐艳¹, 徐晶晶², 王晓辉¹, 李靖¹, 王鹏¹

(1. 徐州工程学院, 江苏 徐州 221111; 2. 江苏中能硅业科技发展有限公司, 江苏 徐州 221004)

摘要: 碳一化学对于缓解能源危机和环境问题具有重要意义, 相关催化剂的研发一直是该领域的研究热点。等离子体在增强催化剂性能方面的优势得到了众多研究者的认可。综述了三种常见的冷等离子体——低气压辉光放电、介质阻挡放电、大气压等离子体射流, 在增强制备碳一化学催化剂方面的研究进展。从目前的研究结果来看, 等离子体制备的催化剂具有活性组分粒径小、分散度高、晶格缺陷少、金属-载体相互作用强等优势, 因而在甲烷燃烧、甲烷重整、二氧化碳加氢等反应中具有更好的催化活性和抗积碳性。这主要得益于冷等离子体“低温高能”的特性: 1) 冷等离子体较低的温度不仅可以避免金属粒子烧结和团聚, 还可以抑制金属粒子向载体内部扩散, 增强金属-载体相互作用; 2) 冷等离子体中的高能电子能够吸附在金属粒子表面, 使其带负电荷, 彼此排斥, 有利于提高金属粒子的分散度; 3) 冷等离子体中的高能粒子能够快速分解催化剂前驱体, 金属粒子以低表面能的(111)晶面快速成核, 晶格缺陷较少的(111)晶面能够减缓碳的生成速率。

关键词: 冷等离子体; 碳一化学; 催化剂; 活性; 稳定性; 抗积碳性

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0081-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.012

Plasma-enhanced Preparation of Catalyst Used in C1 Chemistry

XU Yan¹, XU Jing-jing², WANG Xiao-hui¹, LI Jing¹, WANG Peng¹

(1. Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221111, China; 2. Jiangsu Zhongneng Polysilicon Technology Development Co., Ltd, Xuzhou 221004, China)

ABSTRACT: C1 chemistry has important implications for relieving the energy crisis and environmental problems, and the research on related catalysts is a hotspot in this area. Plasma is proved to have advantages on the improvement of catalytic property and has been recognized by numerous researchers. The progress in plasma-enhanced preparation of catalyst used in C1 chemistry has been reviewed from three common cold plasmas, including: low-pressure glow discharge, dielectric barrier discharge and atmospheric pressure plasma jet. From the current study, the catalyst prepared via plasma has smaller particle size, higher dispersion, less lattice defects and stronger metal-support interaction, resulting in the better activity and anti-coking ability in CH₄ combustion, CH₄ reforming, CO₂ hydrogenation reactions and so on. It is mainly ascribed to the property of “higher energy with lower temperature” of plasma: 1) the lower temperature of cold plasma can not only inhibit the sintering and agglomeration of metal particles, but also restrain the diffusion of metal particles into support and enhance the metal-support interaction; 2) the electrons in plasma can be absorbed on the surface of metal particles to make the metal particles negatively charged to repel

收稿日期: 2017-12-27; 修订日期: 2018-03-08

Received: 2017-12-27; Revised: 2018-03-08

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20171168); 江苏省高校自然科学基金项目 (17KJB530010, 17KJB150038)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20171168), Natural Science Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions of China (17KJB530010, 17KJB150038)

作者简介: 徐艳 (1987—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为等离子体化学。

Biography: XU Yan (1987—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: plasma chemistry.

each other so as to improve the dispersion; 3) the high-energy particles in plasma can decompose the precursor quickly, make metal particles rapidly nucleate with (111) face as a result of its low surface energy. The (111) face with fewer lattice defects can suppress the formation rate of coking.

KEY WORDS: cold plasma; C1 chemistry; catalyst; activity; stability; anti-coking ability

近年来,能源危机和环境问题受到世界各国的重视。以甲烷、二氧化碳、一氧化碳等为原料的碳一化学,包括甲烷燃烧、裂解和重整、二氧化碳和一氧化碳加氢等反应是当前化学化工、环境以及能源领域的研究热点^[1]。

高性能纳米催化剂的研发对碳一化学的发展至关重要。研究表明,催化剂的形貌结构与其性能密切相关^[2],因而,通过调控催化剂的形貌、制备具有特殊结构的催化剂等,可以有效提高催化剂的活性和稳定性。改变催化剂的制备条件是调控其形貌结构的有效途径,但是这些常规方法往往需要添加一些辅助溶剂,而且催化剂的制备过程繁琐,耗时长^[3-4]。此外,制成的催化剂前驱体,通常需要在较高的温度下进行长时间的焙烧和还原才能够产生催化活性,这与当前倡导的“绿色化工”理念并不一致^[5]。因此,新型、高效、绿色的催化剂制备方法的开发对于推动碳一化学向前发展具有重要意义。

等离子体是一种绿色催化剂制备技术,能够有效提高催化剂的性能^[6-8]。将等离子体技术应用于催化剂的制备过程,可以在少用或不用有害化学品的基础上,在室温或略高于室温的条件下,利用高能粒子实现催化剂前驱体的分解和还原,并能减小金属活性组分的粒径,提高分散度,增强金属与载体的相互作用^[9-11]。本课题组长期从事等离子体制备高性能纳米催化剂的研究工作,基于前期的研究基础,本文较为系统地总结了三种常用的冷等离子体(辉光放电、介质阻挡放电和大气压冷等离子体射流)在增强碳一化学催化剂活性和稳定性方面的研究进展,分析等离子体对催化剂构效关系的影响,为后续深入研究提供一些参考。

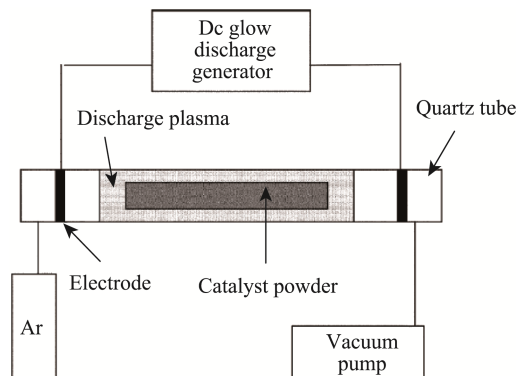
1 冷等离子体

等离子体实质上是电离的气体,由电子、离子、原子、分子、自由基等粒子组成。按温度可分为高温等离子体($T > 10^6 \text{ K}$)和低温等离子体($T < 10^4 \text{ K}$)。工业领域应用的等离子体属于低温等离子体。根据能量密度、温度和电子密度的不同,低温等离子体又分为冷等离子体和热等离子体。用于负载型催化剂制备的等离子体一般为冷等离子体,其气体电离度低,电子密度小,温度接近或略高于室温,其中的自由电子

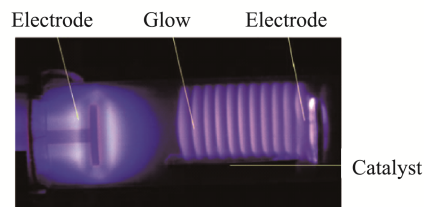
在电场的作用下,会被加速获得动能,高能电子与气体分子发生非弹性碰撞,使气体分子激发,产生具有反应能力的激发态物种、自由基、粒子以及额外电子,这些高能活性粒子能够在较低的温度下引发化学反应^[12-14]。

1.1 低气压辉光放电

辉光放电等离子体是一种常见的冷等离子体,在低气压下容易实现(放电气压一般为 $10 \sim 300 \text{ Pa}$),其放电区域从阴极到阳极可以分为阴极区(包括阿斯顿暗区、阴极辉光区、阴极暗区)、负辉区、法拉第暗区、正柱区和阳极区。与其他放电区域相比,正柱区电子能量高,无规运动速度高,且活性粒子浓度大^[15]。典型的用于制备催化剂的辉光放电等离子体,如图 1 所示,主要构造为置于放电管内的两块平行电极板,在电极两端施加电压,可产生等离子体,催化剂通常放在等离子体放电区的正柱区^[16]。



a 试验装置示意图



b 等离子体放电图

图 1 辉光放电等离子体^[16]

Fig.1 Glow discharge plasma^[16]: a) Schematic diagram of experimental set-up; b) Plasma discharge image

1.2 介质阻挡放电

介质阻挡放电等离子体是在放电空间里插入绝

缘介质的高压气体放电（如图 2 所示^[11]），具有均匀、散漫和稳定的放电特征，其击穿电场强度高，电场提供给电子的能量大部分用于激发、解离原子和分子以产生自由基，能够在较低的温度（如 170 ℃^[17]）下获得化学反应所需的活性粒子，不需要复杂的真空系统，可在常压下运行，具有较好的工业应用基础^[18]。

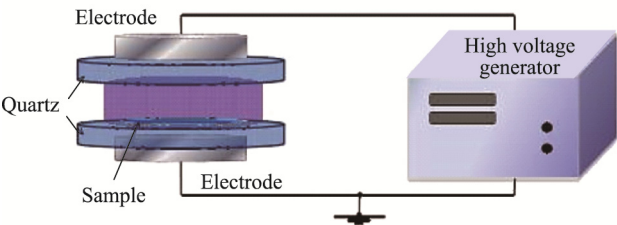


图 2 介质阻挡放电等离子体装置示意图^[11]
Fig.2 Schematic drawing of the setup of dielectric barrier discharge plasma^[11]

1.3 大气压冷等离子体射流

大气压冷等离子体射流是一种新兴的冷等离子体技术，借助于气流和电场的作用，可以将等离子体引入“外部环境”（不局限在电极之间）。本课题组设计的大气压冷等离子体炬（如图 3 所示），主要由中心的铜棒（作为高压电极）和同轴的不锈钢外壳（作为低压电极）组成，尾端逐渐收缩成一缩口。加载电压后，气体将在冷等离子体炬的缩口处被击穿形成等离子体射流。不同于前面提及的两种等离子体，等离子体射流的温度较高，通过热电偶测量，催化剂床层的温度可达 740 K。

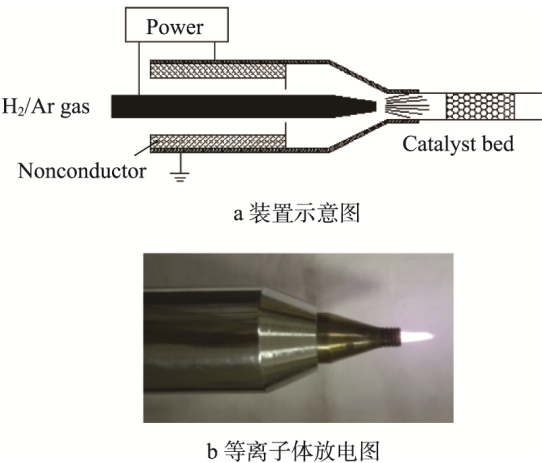


图 3 大气压冷等离子体射流
Fig.3 Atmospheric pressure cold plasma jet: a) Schematic diagram of experimental set-up; b) Plasma discharge image

2 冷等离子体制备催化剂

用于碳—化学中的催化剂，活性组分（如 Pd、Ni、Co 等）通常以金属氧化物或单质的形式存在，

因而其前驱体（金属碳酸盐或硝酸盐等）需要经过“高温焙烧（一般为 500~700 ℃）”或“高温焙烧-高温还原”过程。在辉光放电和介质阻挡放电两种“近室温”等离子体中，化学反应主要依靠高能粒子碰撞引发。因而，通过高能粒子引发催化剂前驱体分解，避免常规热处理过程，可以改善催化剂的形貌结构。值得注意的是，等离子体中的电子具有一定的还原性，即使是在非还原性气氛下，也可以直接将金属离子对标准电极电势为正值的标准金属阳离子还原为单质（如表 1 所示^[19]）。刘昌俊课题组采用辉光放电等离子体处理 Pd 基催化剂前驱体，提出并验证了等离子体的电子还原机理，而且经等离子体处理制备的催化剂具有更高的催化性能^[19-22]。这一理论在他们后续的研究中得到了进一步的验证，采用 Ar 辉光放电等离子体制备的 Rh/Al₂O₃ 和 Ir/Al₂O₃ 催化剂，在甲烷二氧化碳重整中与常规高温还原（H₂ 氛围，600 ℃）制备的催化剂性能相当（Rh/Al₂O₃ 催化剂）或更高（Ir/Al₂O₃ 催化剂）^[23-24]。但是，对于 Ni、Co 等金属离子对标准电极电势为负值的金属，由于“近室温”等离子体的气体电离度低，而且放电过程的热效应可以忽略，因而即使以 H₂ 为放电气体，也不能使这些金属阳离子完全还原为单质^[25-27]。换言之，当催化剂的活性组分为 Ni、Co、Fe 等金属单质时，其前驱体经“近室温”等离子体处理后，仍需进行高温还原。

表 1 金属离子对的标准电极电势^[19]
Tab.1 Standard electrode potential of metal iron pair^[19]

Electrode potential		Reduced by non-hydrogen plasma?
Ion pairs	Electrode potential/V	
[PtCl ₄] ²⁻ /Pt	0.73	Yes
Pt ²⁺ /Pt	1.18	Yes
Pd ²⁺ /Pd	0.92	Yes
Ag ⁺ /Ag	0.8	Yes
Ir ³⁺ /Ir	1.156	Yes
[AuCl ₄] ⁻ /Au	1.00	Yes
Au ⁺ /Au	1.69	Yes
Au ³⁺ /Au	1.50	Yes
Rh ³⁺ /Rh	0.76	Yes
Co ²⁺ /Co	-0.29	No
Fe ²⁺ /Fe	-0.45	No
Fe ³⁺ /Fe	-0.04	No
Ni ²⁺ /Ni	-0.25	No

不同于辉光放电和介质阻挡放电等离子体，本课题组设计的大气压冷等离子体炬产生的等离子体射流温度较高（约 740 K），具有一定的热效应。以 Ar-H₂ 混合气（90%Ar-10%H₂，0.6 m³/h）作为等离子体的放电气体，假定 H 原子起主要还原作用，通过理论推导和实验研究相结合，发现 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂前驱体可

以在 3 min 内分解并还原为金属单质。究其原因,大气压冷等离子体射流中的气体电离度较高,具有强还原能力的 H 粒子较多,且温度较高,因而可以使催化剂前驱体快速分解和还原^[28]。换言之,采用大气压冷等离子体炬处理催化剂可以代替等常规“高温焙烧”和“高温还原”两个过程。

3 冷等离子体制备催化剂的构效关系

3.1 催化剂的活性

研究表明,与常规制备方法相比,等离子体制备的催化剂在碳一化学中具有更高的催化活性和稳定性^[29-33]。刘昌俊课题组在辉光放电等离子体增强制备催化剂方面进行了大量的研究工作。在甲烷燃烧反应中,450 °C 时,等离子体制备的 Pd/HZSM-5 催化剂甲烷转化率接近 100%,而常规方法制备的催化剂上甲烷转化率只有 50%^[16]。储伟课题组采用辉光等离子体制备了 Ni/ α -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷部分氧化反应^[34], Rh/SiO₂、FeCu/SiO₂ 和 CuCo/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于一氧化碳加氢反应^[35-37], Co₃O₄/SiO₂ 催化剂用于甲烷燃烧反应^[38], Ni-Pt/Mg-Al-O 催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应^[39],得到了相同的结论,即:等离子体制备的催化剂具有更高的催化活性。

刘昌俊课题组还采用介质阻挡放电等离子体制备了 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂用于二氧化碳加氢甲烷化反应,结果表明,300 °C 时,等离子体制备的催化剂甲烷收率可达 71.8%,比常规方法制备的催化剂高 9%^[40]。而在一氧化碳加氢反应中,400 °C 时,等离子体制备 Ni/SiO₂ 催化剂上一氧化碳和氢气的转化率分别为 76%和 81%,较常规方法制备的催化剂分别高 27%和 24%^[17]。Li 等采用介质阻挡放电等离子体制备了 Ni/MgO 催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应,700 °C 时,等离子体制备的催化剂上甲烷和二氧化碳的转化率均比常规方法制备的催化剂高 10%^[41]。

本课题组采用大气压冷等离子体射流直接焙烧还原的方法,制备了 Ni/SiO₂、Ni/ γ -Al₂O₃、Ni/MgO、Ni/MgO- γ -Al₂O₃、Ni-Co/Mg-Al、Ni-Co-Al-LDHS/ γ -Al₂O₃、Ni-Mg-Al-LDHs/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应,结果表明,等离子体制备的催化剂具有更好的低温活性和更好的稳定性^[42-48]。代表性实验结果:800 °C、GHSV=30 L/(g_{cat}·h)、体积比 CH₄/CO₂=2/3 条件下,等离子体制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/MgO- γ -Al₂O₃ 催化剂以及常规方法制备的 Ni/MgO- γ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷和二氧化碳的转化率结果如图 4 所示^[45]。可以看出,等离子体技术和 MgO 助剂共同作用下制备的催化剂具有最好的催化活性和稳定性。这是因为一方面等离子体使得催化剂具有较好的催化活性,另一方面 MgO 助剂能够增强催化剂的稳定性。

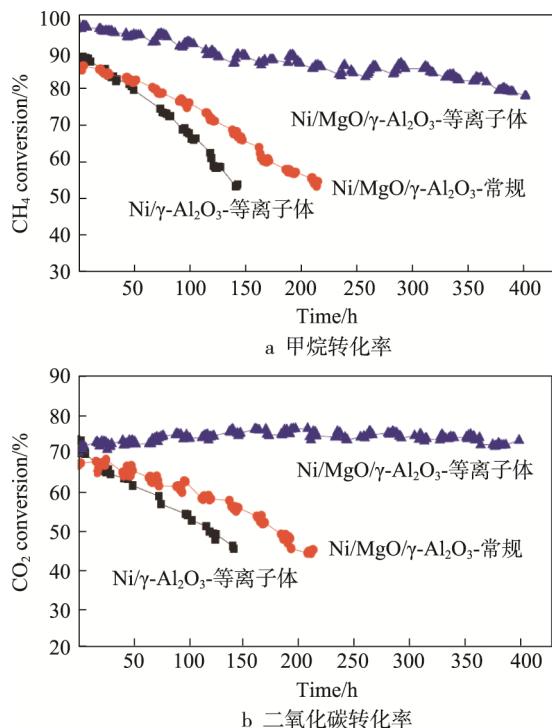


图 4 不同催化剂上甲烷转化率和二氧化碳转化率^[45]
Fig.4 CH₄ conversion (a) and CO₂ conversion (b) of the different catalyst^[45]

等离子制备的催化剂具有更好的催化性能主要得益于活性组分更高的分散度、更小的粒径以及更强的金属-载体相互作用等^[49],这与等离子体技术“低温高能”的特性密切相关。等离子体处理过程温度较低,一方面可以避免金属粒子的迁移、团聚和生长,因而金属活性组分的分散度高、粒径较小;另一方面,也可以抑制金属向载体内部的热迁移和扩散。如图 5 所示,常规方法制备的催化剂中,金属呈球状嵌入载体中,与载体的接触面积较小,金属和载体之间的界面是由于热焙烧过程中金属迁移扩散到载体的晶格中导致的。而等离子体方法制备的催化剂上,可以发现,金属呈半椭圆状,金属和载体之间的接触面积大,且有清晰的金属-载体界面^[50]。此外,等离子体处理催化剂的过程中,等离子体中的自由电子会吸附在金

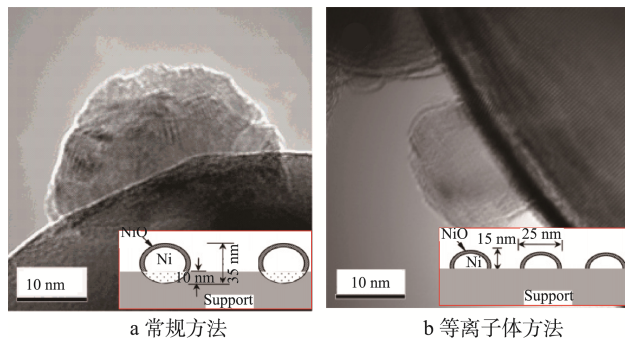


图 5 不同方法制备的 NiO/ZrO₂ 催化剂的 TEM 图^[50]
Fig.5 TEM of NiO/ZrO₂ prepared by different methods^[50]:
a) Conventional method; b) Plasma method

属粒子表面,使其呈负电性,带同性电荷的粒子相互排除,有利于提高金属的分散度^[14]。

3.2 催化剂的抗积碳性

在甲烷重整反应中, Ni 基催化剂易因积碳而失活。为了减少积碳,在工业化的甲烷水蒸汽重整反应中,水蒸汽与甲烷的比例高达 3~5。而在甲烷二氧化碳重整反应中,体系的碳含量更高,因而 Ni 基催化剂也更易积碳,这是限制其工业化的主要原因。研究表明,等离子体制备的催化剂具有较好的抗积碳性^[51]。刘昌俊课题组采用辉光放电等离子体制备了 Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应,在催化剂用量为 50 mg、体积比 CH₄:CO₂:Ar=1:1:2、GHSV=48 L/(g_{cat}·h)的条件下,等离子体和常规方法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂 (700 °C 反应 4 h^[52])

和 Ni/Al₂O₃ 催化剂 (750 °C 反应 5 h^[53]) 的 TPO 如图 6 所示,可以看出,常规方法制备的催化剂上积碳量较多,而且大多为惰性碳 (600~700 °C 时的 CO₂ 峰面积较大)。储伟课题组采用辉光放电等离子体制备了 NiMg-SBA-15 催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应,得到类似的结论,在催化剂用量为 100 mg、GHSV=36 L/(g_{cat}·h)、体积比 CH₄:CO₂=1:1 的条件下,700 °C 反应 100 h 后,不同方法制备的催化剂的 TG-DTA 和 Raman 光谱图如图 7 所示^[54]。可以看出,等离子体制备的催化剂上积碳量 (22%) 小于常规催化剂 (28%),且惰性碳的含量较低 (G band 峰面积较小)。本课题组采用大气压冷等离子体炬制备了 Ni/MgO-γ-Al₂O₃ 催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应,在催化剂用量为 200 mg、GHSV=30 L/(g_{cat}·h)、体积比 CH₄:CO₂=2:3 的条件下,800 °C 反应 75 h 后,等

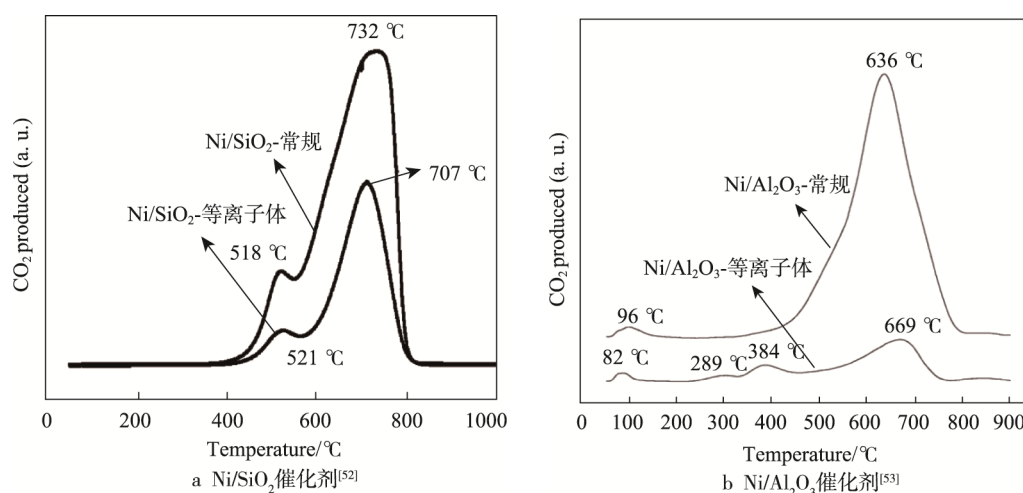


图 6 不同催化剂反应后的 TPO 图

Fig.6 TPO of the different used catalyst: a) Ni/SiO₂ catalyst; b) Ni/Al₂O₃ catalyst

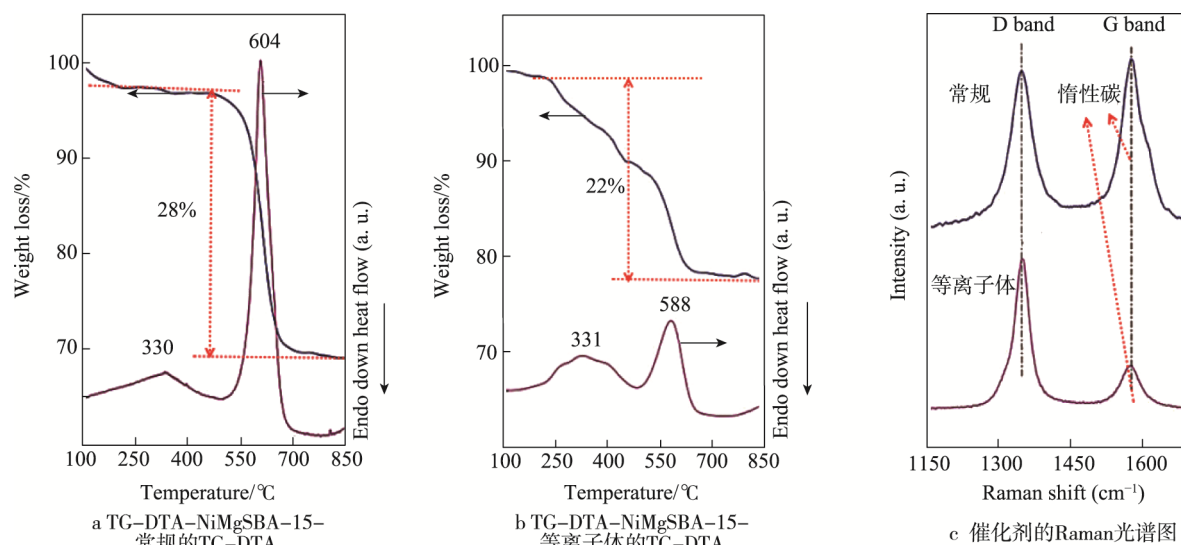


图 7 反应后催化剂的 TG-DTA 图和 Raman 光谱图^[54]

Fig.7 TG-DTA and Raman spectrum of used catalyst^[54]: a) TG-DTA-NiMgSBA-15-conventional; b) TG-DTA-NiMgSBA-15-plasma; c) Raman spectrum of catalyst

离子体和常规方法制备的催化剂上的积碳量分别为 6% 和 9%^[45]。

甲烷重整反应中, 碳的生成和消除反应同时进行, 因而, 若两者速率相同或碳的消除速率高于生成速率则可避免积碳。等离子体处理催化剂前驱体时, 前驱体分解速率快, 使得金属粒子以表面能低的晶面快速成核 (表面能 $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$), 因而等离子体制备的催化剂主要暴露晶格缺陷少的 (111) 晶面^[51,55]。在镍基催化剂中, Ni(111)晶面的配位数较高, 甲烷裂解的活化能高, 因而暴露该晶面的催化剂上, 甲烷的裂解速率较慢, 即碳的生成速率慢^[56-57]。此外, 值得注意的是, 不同的晶面也会影响积碳的结构和类型。在 Ni(111)晶面上, 碳与 3 个镍原子相互作用, 扩散能为 0.4 eV; 而在 Ni(100)晶面上, 碳与 5 个 Ni 原子相互作用, 其扩散能为 1.9

eV^[58]。基于上述理论, 研究者对甲烷裂解^[59]和一氧化碳歧化^[60]反应中生成的碳纳米管的结构及其活性进行了研究, 结果发现: 常规焙烧的催化剂上晶面复杂, 晶格缺陷多, 碳容易在 Ni 的缺陷位上快速生成, 且扩散困难, 因而生成的碳会沿镍粒子表面的碳层 (呈较大的倾斜角度) 生长, 而在等离子制备的催化剂上, Ni 主要暴露晶格缺陷少的 (111) 晶面, 因而碳优先在 Ni 与载体的相界面处生成, 生成速率较慢, 且容易扩散, 因而对 Ni 的覆盖面较小 (如图 8 所示^[59])。经过 TPO 实验发现, 碳层倾斜角度较大的碳活性较低。在甲烷水蒸气重整反应中, 等离子体和常规方法制备的 SiO₂ 催化剂在相同的反应条件下, 700 °C 时反应 7 h, 生成积碳的碳层倾斜角度分别为 23° 和 42°, 由此可以确定, 等离子体制备的催化剂具有更好的抗积碳性^[61]。

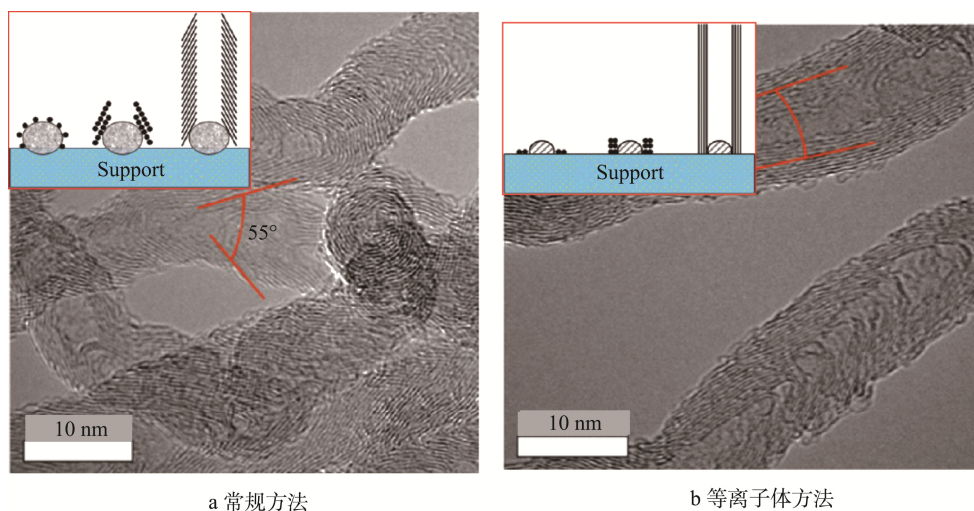


图 8 不同方法制备的 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂反应之后的 TEM 图^[59]

Fig. 8 TEM of used Ni/MgAl₂O₄ prepared by different methods^[59]: a) Conventional method; b) Plasma method

4 结语

等离子体技术是一种绿色催化剂制备技术。利用冷等离子体对催化剂前驱体进行处理 (代替常规热处理过程), 不仅可以缩短催化剂的制备周期, 而且可以对催化剂的形貌结构进行修饰和改性。尽管等离子体增强碳—化学催化剂活性和抗积碳性的机理已得到研究者的广泛认可, 但是目前的研究集中在浸渍法制备的催化剂前驱体上, 对于具有特殊结构的催化剂前驱体, 如水滑石结构、钙钛矿结构催化剂前驱体, 等离子与其相互作用, 中间反应路径等研究较少。发展等离子体增强催化剂性能的一般方法, 完善其调控催化剂构效关系的机制, 可以为工业应用奠定基础。

参考文献:

[1] MESTERS C. A Selection of Recent Advances in C1

Chemistry[J]. Annual Review of Chemical & Biomolecular Engineering, 2016, 7(1): 223-238.

- [2] LI Y, SHEN W. Morphology-dependent Nanocatalysts: Rod-shaped Oxides[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(5): 1543-1574.
- [3] ZHAO K, WANG W, LI Z. Highly Efficient Ni/ZrO₂ Catalysts Prepared via Combustion Method for CO₂ Methanation[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2016, 16: 236-244.
- [4] SERRANO-LOTINA A, DAZA L, SERRANO-LOTINA A, et al. Highly Stable and Active Catalyst for Hydrogen Production from Biogas[J]. Journal of Power Sources, 2013, 238(28): 81-86.
- [5] ANASTAS P, EGHBALI N. Green Chemistry: Principles and Practice[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1): 301-312.
- [6] LIU C J, VISSOKOV G P, JANG W L. Catalyst Preparation Using Plasma Technologies[J]. Catalysis Today, 2002, 72(3): 173-184.
- [7] KIM H H, OGATA A. Nonthermal Plasma Activates Cat-

- alyst: from Current Understanding and Future Prospects[J]. *European Physical Journal Applied Physics*, 2011, 55(1): 532-542.
- [8] WEI C, XU J, HONG J, et al. Design of Efficient Fischer Tropsch Cobalt Catalysts via Plasma Enhancement: Reducibility and Performance (Review)[J]. *Catalysis Today*, 2015, 256: 41-48.
- [9] LIU C J. Plasma Application for More Environmentally Friendly Catalyst Preparation[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2006, 78(6): 1227-1238.
- [10] CHENG D G. Plasma Decomposition and Reduction in Supported Metal Catalyst Preparation[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2008, 12(2): 145-151.
- [11] LIU C, LI M, WANG J, et al. Plasma Methods for Preparing Green Catalysts: Current Status and Perspective[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(3): 340-348.
- [12] WITVROUWEN T, PAULUSSEN S, SELS B. The Use of Non-equilibrium Plasmas for the Synthesis of Heterogeneous Catalysts[J]. *Plasma Processes & Polymers*, 2012, 9(8): 750-760.
- [13] TYCZKOWSKI J, KAPICA R. Cold Plasma in the Nanotechnology of Catalysts[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2007, 9(1): 36-42.
- [14] 徐艳, 王晓辉, 李靖, 等. 冷等离子体强化制备 TiO_2 光催化材料及其机理[J]. *化学通报*, 2016, 79(10): 914-920.
- XU Yan, WANG Xiao-hui, LI Jing, et al. Preparation of Photocatalytic TiO_2 via Plasma Intensification and Its Mechanism[J]. *Chemistry*, 2016, 79(10): 914-920.
- [15] 林立中. 直流辉光放电等离子体特性研究[J]. *福州大学学报*, 1999, 27(4): 13-17.
- LIN Li-zhong. Investigation on Characteristic of Plasma Produced by DC Glow Discharge[J]. *Journal of Fuzhou University*, 1999, 27(4): 13-17.
- [16] LIU C J, YU K, ZHANG Y P, et al. Characterization of Plasma Treated Pd/HZSM-5 Catalyst for Methane Combustion[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, 47(2): 95-100.
- [17] YAN X, LIU Y, ZHAO B, et al. Methanation over Ni/SiO_2 : Effect of the Catalyst Preparation Methodologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(5): 2283-2291.
- [18] 杨宽辉, 王保伟, 许根慧. 介质阻挡放电等离子体特性及其在化工中的应用[J]. *化工学报*, 2007, 58(7): 1609-1618.
- YANG Kuan-hui, WANG Bao-wei, XU gen-hui. Dielectric-barrier Discharge Plasma Characteristics and Its Application in Chemical Engineering[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58(7): 1609-1618.
- [19] WANG Z J, LIU Y, SHI P, et al. Al-MCM-41 Supported Palladium Catalyst for Methane Combustion: Effect of the Preparation Methodologies[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 90(3-4): 570-577.
- [20] CHENG D, OKUMURA K, XIE Y, et al. Stability Test and EXAFS Characterization of Plasma Prepared Pd/HZSM-5 Catalyst for Methane Combustion[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(5): 1506-1510.
- [21] LI Y N, XIE Y B, LIU C J. Enhanced Activity of Bimetallic Pd-based Catalysts for Methane Combustion[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 125(1-2): 130-133.
- [22] CHENG D G, ZHU X. Reduction of Pd/HZSM-5 Using Oxygen Glow Discharge Plasma for a Highly Durable Catalyst Preparation[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 118(3-4): 260-263.
- [23] WANG Z, ZHAO Y, CUI L, et al. CO_2 Reforming of Methane over Argon Plasma Reduced $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ Catalyst: A Case Study of Alternative Catalyst Reduction via Non-hydrogen Plasmas[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(6): 554-559.
- [24] ZHAO Y, PAN Y X, XIE Y, et al. Carbon Dioxide Reforming of Methane over Glow Discharge Plasma-reduced $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$ Catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(7): 1558-1562.
- [25] FU T, HUANG C, LV J, et al. Fischer Tropsch Performance of an SiO_2 -supported Co-based Catalyst Prepared by Hydrogen Dielectric-barrier Discharge Plasma[J]. *Plasma Science & Technology*, 2014, 16(3): 232-238.
- [26] LI Z, LIU R, LIU R, et al. Novel Method for Preparing a Carbon Nanotube-supported Cobalt Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis: Hydrogen Dielectric-barrier Discharge Plasma[J]. *Journal of Tianjin University*, 2017, 23(1): 20-25.
- [27] BENRABBAH R, CAVANIOL C, LIU H, et al. Plasma DBD Activated Ceria-Zirconia-promoted Ni-catalysts for Plasma Catalytic CO_2 Hydrogenation at Low Temperature[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 89: 73-76.
- [28] 胡诗婧, 龙华丽, 徐艳, 等. 冷等离子体喷射流对甲烷二氧化碳重整用 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的还原机制[J]. *催化学报*, 2011, 32(2): 340-344.
- HU Shi-jing, LONG Hua-li, XU Yan, et al. Reduction Mechanism of $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Reduced by Cold Plasma Jet for Carbon Dioxide Reforming of Methane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(2): 340-344.
- [29] 郭芳, 储伟, 徐慧远, 等. 采用等离子体强化制备 CO_2 甲烷化用镍基催化剂[J]. *催化学报*, 2007, 28(5): 429-434.
- GUO Fang, CHU Wei, XU Hui-yuan, et al. Glow Discharge Plasma-enhanced Preparation of Nickel-based Catalyst for CO_2 Methanation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(5): 429-434.

- [30] 郭芳, 储伟, 石新雨, 等. 等离子体引入方式对强化制备二氧化碳重整甲烷反应的 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂的影响[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(4): 746-751.
GUO Fang, CHU Wei, SHI Xin-yu, et al. Effects of Plasma Introduction Mode on Ni/ γ - Al_2O_3 Catalysts for CH_4 Reforming with CO_2 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(4): 746-751.
- [31] 徐慧远, 储伟, 邓思玉. 射频等离子体技术制备合成低碳醇用新型 Cu-Co/ SiO_2 催化剂[J]. 物理化学学报, 2010, 26(2): 345-349.
XU Hui-yuan, CHU Wei, DENG Si-yu. Preparation of Copper-Cobalt-Silicon Catalysts for Higher Alcohol Synthesis by Glow Discharge Plasma[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(2): 345-349.
- [32] 张旭, 孙文晶, 储伟. 等离子体技术对 CO_2 甲烷化用 Ni/ SiO_2 催化剂的改性作用[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(1): 96-101.
ZHANG Xu, SUN Wen-jing, CHU Wei. Effect of Glow Discharge Plasma Treatment on the Performance of Ni/ SiO_2 Catalyst in CO_2 Methanation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(1): 96-101.
- [33] LIU C J, CHENG D G, ZHANG Y P, et al. Remarkable Enhancement in the Dispersion and Low-temperature Activity of Catalysts Prepared via Novel Plasma Reduction-Calcination Method[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2004, 8(2): 111-118.
- [34] YONG Z, WEI C, CAO W, et al. A Plasma-activated Ni/ α - Al_2O_3 Catalyst for the Conversion of CH_4 to Syn-gas[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2000, 20(1): 137-144.
- [35] HUANG L, WEI C, XU J, et al. Effect of Glow Discharge Plasma on Rhodium-based Catalyst for Oxygenates Synthesis[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2006, 1(1): 16-19.
- [36] ZHANG H, CHU W, XU H, et al. Plasma-assisted Preparation of Fe-Cu Bimetal Catalyst for Higher Alcohols Synthesis from Carbon Monoxide Hydrogenation[J]. Fuel, 2010, 89(10): 3127-3131.
- [37] 徐慧远, 储伟, 士丽敏, 等. 射频等离子体对合成低碳醇用 CuCoAl 催化剂的改性作用[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 212-216.
XU Hui-yuan, CHU Wei, SHI Li-min, et al. Effect of Glow Discharge Plasma on Copper-Cobalt-Aluminum Catalysts for Higher Alcohol Synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(2): 212-216.
- [38] CHEN M, CHU W, ZHU J, et al. Plasma Assisted Preparation of Cobalt Catalysts by Sol-Gel Method for Methane Combustion[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008, 47(3): 354-359.
- [39] YU X, ZHANG F, NING W, et al. Plasma-treated Bimetallic Ni-Pt Catalysts Derived from Hydrotalcites for the Carbon Dioxide Reforming of Methane[J]. Catalysis Letters, 2014, 144(2): 293-300.
- [40] FAN Z, SUN K, RUI N, et al. Improved Activity of Ni/ MgAl_2O_4 for CO_2 Methanation by the Plasma Decomposition[J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(5): 655-659.
- [41] YAN L I, WEI Z, WANG Y. Ni/MgO Catalyst Prepared via Dielectric-barrier Discharge Plasma with Improved Catalytic Performance for Carbon Dioxide Reforming of Methane[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2014, 8(2): 133-140.
- [42] LIU G, LI Y, CHU W, et al. Plasma-assisted Preparation of Ni/ SiO_2 Catalyst Using Atmospheric High Frequency Cold Plasma Jet[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1087-1091.
- [43] SHANG S, LIU G, CHAI X, et al. Research on Ni/ γ - Al_2O_3 Catalyst for CO_2 Reforming of CH_4 Prepared by Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma Jet[J]. Catalysis Today, 2009, 148(3): 268-274.
- [44] QIN P, XU H, LONG H, et al. Ni/MgO Catalyst Prepared Using Atmospheric High-frequency Discharge Plasma for CO_2 Reforming of Methane[J]. Journal of Energy Chemistry, 2011, 20(5): 487-492.
- [45] XU Y, LONG H, WEI Q, et al. Study of Stability of Ni/MgO/ γ - Al_2O_3 Catalyst Prepared by Plasma for CO_2 Reforming of CH_4 [J]. Catalysis Today, 2013, 211(211): 114-119.
- [46] LONG H, XU Y, ZHANG X, et al. Ni-Co/Mg-Al Catalyst Derived from Hydrotalcite-like Compound Prepared by Plasma for Dry Reforming of Methane[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(5): 733-739.
- [47] ZHANG X, WANG N, XU Y, et al. A Novel Ni-Mg-Al-LDHs/ γ - Al_2O_3 Catalyst Prepared by In-situ Synthesis Method for CO_2 Reforming of CH_4 [J]. Catalysis Communications, 2014, 45: 11-15.
- [48] ZHANG X, YANG C, ZHANG Y, et al. Ni-Co Catalyst Derived from Layered Double Hydroxides for Dry Reforming of Methane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(46): 16115-16126.
- [49] ESTIFAE P, HAGHIGHI M, BABALUO A A, et al. The Beneficial Use of Non-thermal Plasma in Synthesis of Ni/ Al_2O_3 -MgO Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Reforming of CH_4/CO_2 Greenhouse Gases[J]. Journal of Power Sources, 2014, 257(3): 364-373.
- [50] ZOU J J, LIU C J, ZHANG Y P. Control of the Metal-support Interface of NiO-loaded Photocatalysts via Cold Plasma Treatment[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(5): 2334-2339.
- [51] YAN X, ZHAO B, LIU Y, et al. Dielectric Barrier Dis-

- charge Plasma for Preparation of Ni-based Catalysts with Enhanced Coke Resistance: Current Status and Perspective[J]. *Catalysis Today*, 2015, 256: 29-40.
- [52] PAN Y X, LIU C J, SHI P. Preparation and Characterization of Coke Resistant Ni/SiO₂ Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 46-53.
- [53] ZHU X, HUO P, ZHANG Y P, et al. Structure and Reactivity of Plasma Treated Ni/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, 81(1-2): 132-140.
- [54] WANG N, SHEN K, YU X, et al. Preparation and Characterization of a Plasma Treated NiMgSBA-15 Catalyst for Methane Reforming with CO₂ to Produce Syngas[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(9): 2278-2287.
- [55] KUAI P Y, LIU C J, HUO P P. Characterization of CuO-ZnO Catalyst Prepared by Decomposition of Carbonates Using Dielectric-Barrier Discharge Plasma[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 129(3-4): 493-498.
- [56] ZHU X, ZHANG Y P, LIU C J. CO Adsorbed Infrared Spectroscopy Study of Ni/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 118(3-4): 306-312.
- [57] GUO X, SUN Y, YU Y, et al. Carbon Formation and Steam Reforming of Methane on Silica Supported Nickel Catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19(10): 61-65.
- [58] HOFMANN S, CSÁNYI G, FERRARI A C, et al. Surface Diffusion: the Low Activation Energy Path for Nanotube Growth[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(3): 036101.
- [59] ZHAO B, YAN X, ZHOU Y, et al. Effect of Catalyst Structure on Growth and Reactivity of Carbon Nanofibers over Ni/MgAl₂O₄[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(24): 8182-8188.
- [60] YAN X, LIU C J. Effect of the Catalyst Structure on the Formation of Carbon Nanotubes over Ni/MgO Catalyst[J]. *Diamond & Related Materials*, 2013, 31: 50-57.
- [61] ZHANG Y, WANG W, WANG Z, et al. Steam Reforming of Methane over Ni/SiO₂ Catalyst with Enhanced Coke Resistance at Low Steam to Methane Ratio[J]. *Catalysis Today*, 2015, 256(12): 130-136.