

制备方法对 Ru/ γ -Al₂O₃ 与等离子体共活化 CO₂ 甲烷化反应的影响

董梦悦, 徐卫卫, 赵 静, 底兰波, 张秀玲

(大连大学 物理科学与技术学院, 大连 116622)

摘 要: 等离子体与催化材料协同作用 CO₂ 甲烷化反应为 CO₂ 再利用提供了可能, 但催化材料的制备方法对其结构和性能有重要影响。本研究以等体积浸渍法制备的 Ru/ γ -Al₂O₃ 为催化材料前驱体, 分别采取 H₂ 大气压冷等离子体还原和 H₂ 热还原方法制备 Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 催化材料。考察两种方法制备 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化材料与大气压冷等离子体共同作用下 CO₂ 甲烷化反应中的催化活性, 并采用不同测试方法研究制备方法对 Ru/ γ -Al₂O₃ 结构的影响, 分析影响 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化活性的结构因素, 进而探究了 Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 催化材料的制备机理。研究表明: 载体 γ -Al₂O₃ 与大气压等离子体共同作用下 CO₂ 转化率为 24.8%, 主要产物是 CO; Ru/ γ -Al₂O₃ 与大气压等离子体共同作用下的主要产物是甲烷。Ru/ γ -Al₂O₃-T 和 Ru/ γ -Al₂O₃-P 催化材料的 CO₂ 转化率分别为 66.9% 和 77.3%。Ru/ γ -Al₂O₃-P 较高的催化活性源于其表面 Ru 还原程度高、Ru/Al 原子比高以及 Ru 单质在载体 γ -Al₂O₃ 上分散性较好且粒径较小, 说明采用大气压 H₂ 冷等离子体技术可制备高活性的负载型金属催化材料。

关 键 词: Ru/ γ -Al₂O₃; 等离子体还原; 热还原; CO₂ 甲烷化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Ru/ γ -Al₂O₃ and Plasma Co-activation for CO₂ Methanation: Effect of Catalytic Material Preparation Method

DONG Mengyue, XU Weiwei, ZHAO Jing, DI Lanbo, ZHANG Xiuling

(College of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: The synergy of plasma and catalytic materials for CO₂ methanation provides the possibility for CO₂ reuse. The preparation method of catalytic materials plays an important role on their structure and performance. In this work, Ru/ γ -Al₂O₃-P and Ru/ γ -Al₂O₃-T catalytic materials were prepared by atmospheric-pressure H₂ plasma reduction and H₂ thermal reduction, respectively, using Ru/ γ -Al₂O₃ precursor prepared by incipient wetness impregnation. The catalytic activity of Ru/ γ -Al₂O₃ prepared by different methods was evaluated during atmospheric-pressure plasma reduction for CO₂ methanation reaction. Different techniques were used to investigate the effect of preparation methods on the structure of Ru/ γ -Al₂O₃, analyze the influences of structural factor on the catalytic activity of Ru/ γ -Al₂O₃, and discuss the preparation mechanism of Ru/ γ -Al₂O₃-P and Ru/ γ -Al₂O₃-T. The results show that the CO₂ conversion of γ -Al₂O₃ support is 24.8% under the combination of atmospheric-pressure plasma, and the main product is CO. However, the

收稿日期: 2019-05-15; 收到修改稿日期: 2019-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(21673026, 21773020); 大连大学研究生教育教学改革基金

National Natural Science Foundation of China (21673026, 21773020); Graduate Education and Teaching Reform Fund of Dalian University

作者简介: 董梦悦(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: dmy_up@sina.com

DONG Mengyue(1995-), female, Master candidate. E-mail: dmy_up@sina.com

通讯作者: 底兰波, 副教授. E-mail: dilanbo@163.com; 张秀玲, 教授. E-mail: xiulz@sina.com

DI Lanbo, associate professor. E-mail: dilanbo@163.com; ZHANG Xiuling, professor. E-mail: xiulz@sina.com

main CO₂ catalytic product of Ru/ γ -Al₂O₃ is methane under the combination of atmospheric-pressure plasma. CO₂ conversion over Ru/ γ -Al₂O₃-P is 77.3%, which is higher than that over Ru/ γ -Al₂O₃-T (69.9%). Higher catalytic activity of Ru/ γ -Al₂O₃-P is ascribed to the higher metallic Ru ratio and Ru/Al atomic ratio, as well as the smaller and higher dispersion of Ru nanoparticles. This work proves that highly active supported metal catalytic materials can be prepared by atmospheric-pressure H₂ plasma.

Key words: Ru/ γ -Al₂O₃; plasma reduction; thermal reduction; CO₂ methanation

CO₂ 是主要的温室气体,也是重要的碳资源。CO₂ 化学利用途径广泛,如直接分解为 C 和 O₂; CO₂ 与 H₂O 反应合成醇和醚; CO₂ 与 H₂ 的甲烷化反应等^[1-2]。由于 CO₂ 的高化学稳定性,热催化条件下 CO₂ 转化反应难以在低温下进行。大气压冷等离子体中有大量的活性物种如高能电子、离子、激发态分子等可有效地活化 CO₂, 为 CO₂ 在低温和大气压下转化提供了一种有竞争力的解决方案^[3-6]。近年来,等离子体与催化材料共同作用下的 CO₂ 甲烷化反应受到越来越多的关注。Zeng 等^[7]研究了浸渍法制备的 Cu/ γ -Al₂O₃ 和 Mn/ γ -Al₂O₃ 催化材料与介质阻挡放电等离子体共同作用下对 CO₂ 氢化反应性能的影响,与单纯等离子体 CO₂ 氢化相比,等离子体与催化材料共同作用将 CO₂ 的转化率分别提高了 6.7% 和 36%, Mn/ γ -Al₂O₃ 催化材料具有最佳的催化活性。Garbarino 等^[8]研究了商品化的 3% Ru/Al₂O₃ 和 20% Ni/Al₂O₃ 催化材料与等离子体共同作用下的 CO₂ 甲烷化反应,发现 3% Ru/Al₂O₃ 是 CO₂ 甲烷化的优良催化材料,其性能优于 20% Ni/Al₂O₃。然而,近年来研究者多关注于负载型金属催化材料与等离子体协同作用对 CO₂ 甲烷化反应的影响。事实上,负载型金属催化材料的制备方法对上述反应有较大影响,但人们关注得较少。浸渍法是制备负载型催化材料常用的方法,但制备过程中的焙烧温度较高易使活性组分粒径变大,活性降低。大气压冷等离子体还原是一种有效地制备负载型金属催化材料的技术,具有过程简单高效等特点,等离子体技术制备的催化材料具有金属纳米粒子分散性好、金属-载体相互作用增强等特点^[9-11]。Zhang 等^[12]采用大气压氧等离子体制备负载型 Au 催化材料,系统研究了等离子体放电电压和放电时间对 Au/TiO₂ 的催化氧化 CO 催化活性的影响。研究表明,等离子体放电电压为 29 kV,处理时间为 1 min 时所得样品催化氧化 CO 的活性是未用等离子体处理样品的 1.4 倍。Tu 等^[13]采用大气压 H₂/Ar 等离子体成功制备了 Ni/Al₂O₃,并分析了 NiO/Al₂O₃ 在等离子体中还还原为 Ni/Al₂O₃ 的机制。因此,利用大气压冷等离子体可

以制备高活性负载型金属催化材料。

本工作分别采用 H₂ 等离子体还原和 H₂ 热还原的方法制备负载型 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化材料,研究其与大气压介质阻挡放电(DBD)冷等离子体共同作用下 CO₂ 甲烷化反应,分析其结构与活性的关系,并探讨其制备机理。

1 实验方法

1.1 催化材料的制备

γ -Al₂O₃ 预处理: γ -Al₂O₃ 颗粒(青岛海洋化工厂)经研磨、筛分得到粒径在 250~380 μ m 范围内的 γ -Al₂O₃ 颗粒,550 $^{\circ}$ C 煅烧 5 h 后备用。

RuCl₃ 溶液的配制: 取 0.4 g RuCl₃(瓦里西化工厂, Ru 含量 37%)于 10 mL 的容量瓶中,用纯净水配制成 0.04 g·mL⁻¹ RuCl₃ 溶液备用。称取 1 g γ -Al₂O₃,取 1.4 mL RuCl₃ 溶液等体积浸渍,室温下静置 12 h,120 $^{\circ}$ C 干燥 3 h,得到 Ru/ γ -Al₂O₃ 前驱体。

采取两种方式对所制备的 Ru/ γ -Al₂O₃ 前驱体进行还原处理:

(1)大气压冷等离子体还原 H₂ 等离子体还原制备 Ru/ γ -Al₂O₃ 的实验装置和 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化材料与等离子体共活化 CO₂ 甲烷化装置(图 1)相似,等离子体电源为 CTP-2000K (南京苏曼电子有限公司生产),工作条件为:放电频率 7.1 kHz、正弦交流电压峰-峰值 19.2 kV、放电功率 13 W。在 DBD 管式反应器(内径 8 mm,外径 10 mm,放电区长度 25 mm,铜棒为高压电极,铝箔纸为接地电极)中进行等离子体还原 2 h,还原气体为高纯 H₂(99.999%,中昊光明化工研究设计院有限公司)流量为 100 mL·min⁻¹,所制备的样品标记为 Ru/ γ -Al₂O₃-P;

(2)热化学还原 在管式电阻炉(源邦电炉制造有限公司)中通入流量为 100 mL·min⁻¹ 的 H₂,升温速率为 5 $^{\circ}$ C·min⁻¹,200 $^{\circ}$ C 条件下还原 2 h,样品标记为 Ru/ γ -Al₂O₃-T。

Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 中 Ru 含量经 ICP-OES 分析分别为 1.87wt% 和 1.84wt%。

1.2 催化材料的表征

采用美国 Agilent 公司的 Agilent 700 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试样品中的 Ru 含量。采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线衍射仪测试样品的晶相结构, 使用 Cu K α 辐射源, 管电流电压分别为 30 mA 和 40 kV, 扫描角度 2θ 范围 20°~90°, 扫描方式是步进扫描, 扫描速度为 0.03(°)/step。在美国 Thermo VG 公司的 ESCALAB-250 型多功能表面分析仪上进行 XPS 分析, X 射线激发源为单色 Al 靶 K α 射线, 使用 C1s=284.6 eV 校正所测元素的电子结合能。采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 f20 s-twin 型 TEM 进行结构分析。

1.3 催化材料活性评价

采用大气压 DBD 与催化材料共活化 CO₂ 甲烷化反应作为探针反应来评价催化材料的活性, 评价装置如图 1 所示, 主要由气体流量控制部分、等离子体产生与反应部分、气体反应物和产物检测三部分组成。称取两种处理方法得到的 0.6 g 催化材料分别放入 DBD 管式反应器中(与等离子体制备催化材料的反应器相同), 在等离子体放电频率 7.1 kHz、电压 19.2 kV、放电功率 13 W, 反应气体流速为 30 mL·min⁻¹, H₂:CO₂ 体积比为 4:1 的条件下进行活性评价, 反应气体和生成气体通过配有热导检测器(TCD)的气相色谱仪(天美 GC-7890T)在线检测。

CO₂ 转化率、产物选择性、收率和碳平衡的计算公式如下:

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率: } X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2} - F'_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CO 选择性: } S_{\text{CO}} = \frac{F'_{\text{CO}}}{F_{\text{CO}_2} - F'_{\text{CO}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{CH}_4 \text{ 选择性: } S_{\text{CH}_4} = \frac{F'_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CO}_2} - F'_{\text{CO}_2}} \times 100\% \quad (3)$$

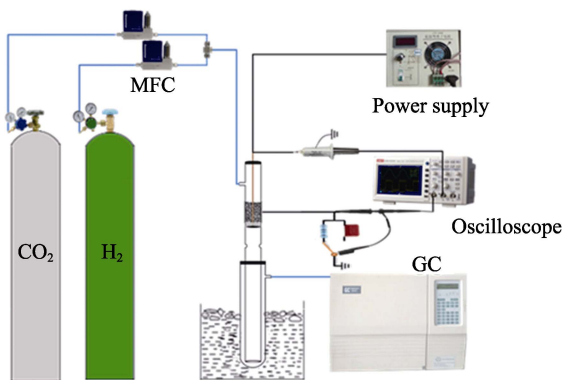


图 1 Ru/ γ -Al₂O₃ 与等离子体共活化 CO₂ 甲烷化装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of Ru/ γ -Al₂O₃ and plasma co-activation for CO₂ methanation

$$\text{产率: } Y = X \times S \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{碳平衡: } B_C = \frac{1}{S_{\text{CO}} - S_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (5)$$

其中, F_{CO_2} 为进口处 CO₂ 气体流量, F'_{CO_2} 、 F'_{CO} 和 F'_{CH_4} 分别代表出口处 CO₂、CO 和 CH₄ 气体流量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性表征

图 2 为 γ -Al₂O₃、Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 在等离子体条件下对 CO₂ 甲烷化反应的催化活性。由图 2 可以看出, 载体 γ -Al₂O₃ 与等离子体共同作用下 CO₂ 转化率为 24.8%, 主要产物是 CO 和少量 CH₄, CO 收率是 24.1%。与 γ -Al₂O₃ 相比, Ru/ γ -Al₂O₃ 与大气压 DBD 共同作用 CO₂ 甲烷化反应的主要产物是 CH₄ 和少量的 CO, CO₂ 转化率明显提高, Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 的 CO₂ 转化率分别为 77.3% 和 69.9%, 两种催化材料对 CH₄ 的选择性都超过了 95%, CH₄ 产率分别为 73.9% 和 67.3%。在 γ -Al₂O₃、Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 和等离子体条件下 CO₂ 甲烷化反应的碳平衡分别为 99.5%、101.0% 和 99.3%。上述实验结果表明, Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 在与大气压 DBD 等离子体协同催化 CO₂ 甲烷化反应中均表现出较好的催化活性, 但 Ru/ γ -Al₂O₃-P 比 Ru/ γ -Al₂O₃-T 的 CO₂ 转化率提高 7.4%, 说明 Ru/ γ -Al₂O₃-P 的催化活性高于 Ru/ γ -Al₂O₃-T。为了研究制备方法对 Ru/ γ -Al₂O₃ 与等离子体协同作用 CO₂ 甲烷化性能影响的原因, 并揭示其制备机理, 有必要对不同方法制备的 Ru/ γ -Al₂O₃ 结构进行分析。

2.2 XRD 表征

图 3 为 γ -Al₂O₃、Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 的 XRD 图谱, 三个样品在 $2\theta=37.6^\circ$ 、 46.0° 及 67.5°

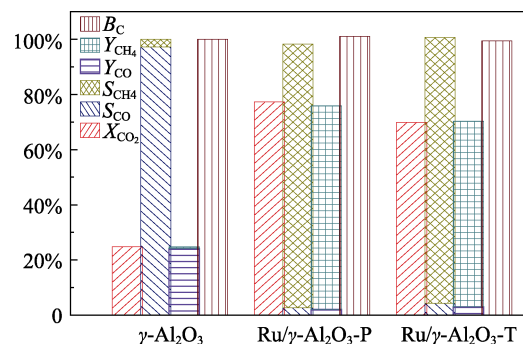


图 2 γ -Al₂O₃、Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 等离子体 CO₂ 甲烷化活性及碳平衡图

Fig. 2 Catalytic activity and carbon balance of γ -Al₂O₃, Ru/ γ -Al₂O₃-P and Ru/ γ -Al₂O₃-T for CO₂ methanation under plasma

处均出现 γ - Al_2O_3 的特征衍射峰。与 Ru 的标准 PDF 卡片 (97-065-0568) 对比发现, Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 在 $2\theta=43.5^\circ$ 的位置均未出现 Ru 的特征衍射峰, 其原因可能是 Ru 的负载量较低(分别为 1.87wt% 和 1.84wt%)未能检出, 也可能是 Ru 单质在催化剂载体上的分散性较好。

2.3 XPS 表征

图 4 为 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 催化材料的 XPS 全谱图和 Ru3p 的 XPS 高分辨能谱图。使用 $\text{C}1\text{s}=284.6\text{ eV}$ 校正元素电子结合能, 利用 XPSPEAK4.1 软件进行分峰, 确定 Ru 的化学价态。

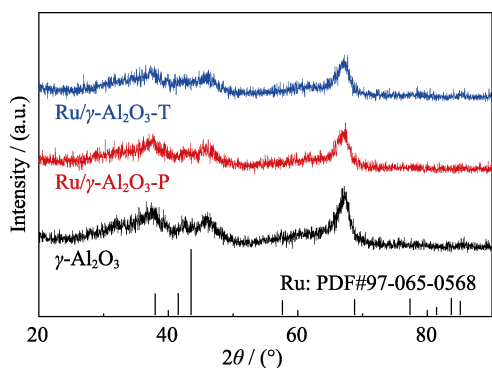


图 3 γ - Al_2O_3 、Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of γ - Al_2O_3 , Ru/ γ - Al_2O_3 -P and Ru/ γ - Al_2O_3 -T

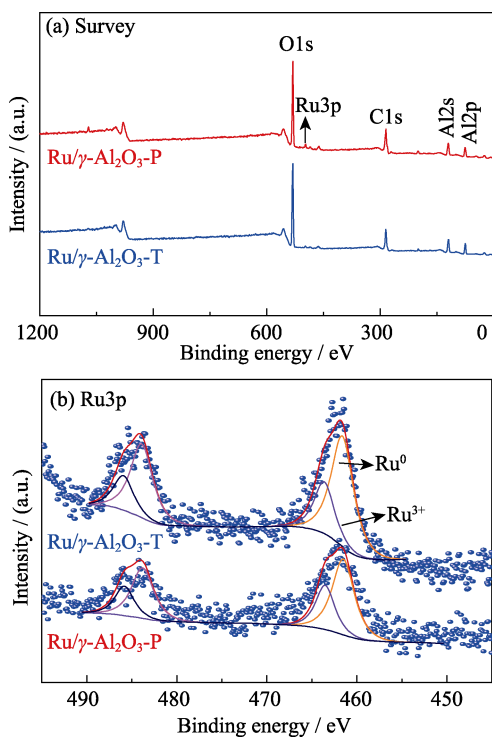


图 4 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 的(a) XPS 全谱和(b)Ru3p 的高分辨 XPS 能图谱

Fig. 4 (a) Survey XPS spectra and (b) Ru3p XPS spectra for Ru/ γ - Al_2O_3 -P and Ru/ γ - Al_2O_3 -T

由 XPS 全谱图中可见, 在 Ru/ γ - Al_2O_3 催化材料表面存在 Al2s、Al2p、Ru3p、O1s 和 C1s 的能谱峰。在 Ru 的 $3p_{3/2}$ 自旋轨道谱图中, Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 均在 463.6 和 461.6 eV 位置存在两个分辨清晰的峰, 分别对应于 Ru^{3+} 和 Ru 单质。且结合能在 461.6 eV 处的峰强度明显超过 463.6 eV 处 Ru^{3+} 峰的强度, 说明 Ru/ γ - Al_2O_3 中大部分 Ru 物种以 Ru 单质的形式分散在载体 Al_2O_3 上, 也有少部分是以 Ru^{3+} 的形式存在。

根据 XPS 结果, 可得 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 表面 $\text{Ru}^0/(\text{Ru}^{3+}+\text{Ru}^0)$ 以及 Ru/Al 原子比, 结果见表 1。由表 1 可见等离子体还原得到的 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 的 $\text{Ru}^0/(\text{Ru}^{3+}+\text{Ru}^0)$ 为 70.6%, Ru/Al 原子比为 0.0283; 热还原得到的 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 的 $\text{Ru}^0/(\text{Ru}^{3+}+\text{Ru}^0)$ 为 66.7%, Ru/Al 原子比为 0.0211。和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 相比, Ru/ γ - Al_2O_3 -P 有更高的 $\text{Ru}^0/(\text{Ru}^{3+}+\text{Ru}^0)$ 和 Ru/Al 原子比, 这有利于大气压等离子体与 Ru/ γ - Al_2O_3 共同作用的 CO_2 甲烷化反应。

2.4 TEM 表征

图 5 是 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 的 TEM 照片, 从照片中可观察到深色金属 Ru 纳米粒子, 在图 5(a)中观察到 Ru 单质在 Al_2O_3 载体的表面各处均有分布, 处于均匀分布状态, 而图 5(b)中 Ru 单质出现了明显的团聚现象, 如在图中标记的区域分布明显, 其他位置分布较少。从 TEM 照片中计算得到 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 中金属 Ru 纳米粒子的粒径为 $(2.3\pm 0.5)\text{ nm}$, Ru/ γ - Al_2O_3 -T 中金属 Ru 纳米粒子的粒径为 $(3.3\pm 1.2)\text{ nm}$,

表 1 Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和 Ru/ γ - Al_2O_3 -T 中 Ru 的价态比例、Ru/Al 原子比率和 Ru 的粒径

Table 1 Valence state proportion of Ru, atomic ratio of Ru/Al and size of Ru nanoparticles in Ru/ γ - Al_2O_3 -P and Ru/ γ - Al_2O_3 -T

Sample	$\text{Ru}^0/(\text{Ru}^0+\text{Ru}^{3+})$	Ru/Al ^a	$D_{\text{Ru}}/\text{nm}^b$
Ru/ γ - Al_2O_3 -P	70.6%	0.0283	(2.3 ± 0.5)
Ru/ γ - Al_2O_3 -T	66.7%	0.0211	(3.3 ± 1.2)

^aAtomic ratios obtained from the XPS data; ^bSize of Ru nanoparticles obtained by TEM images

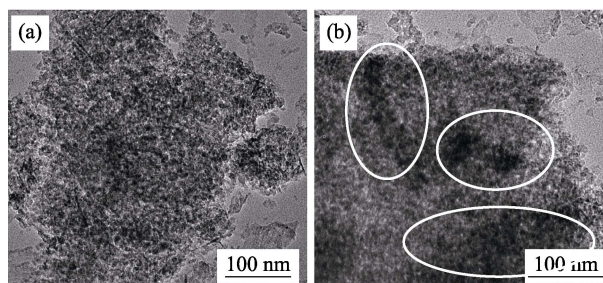
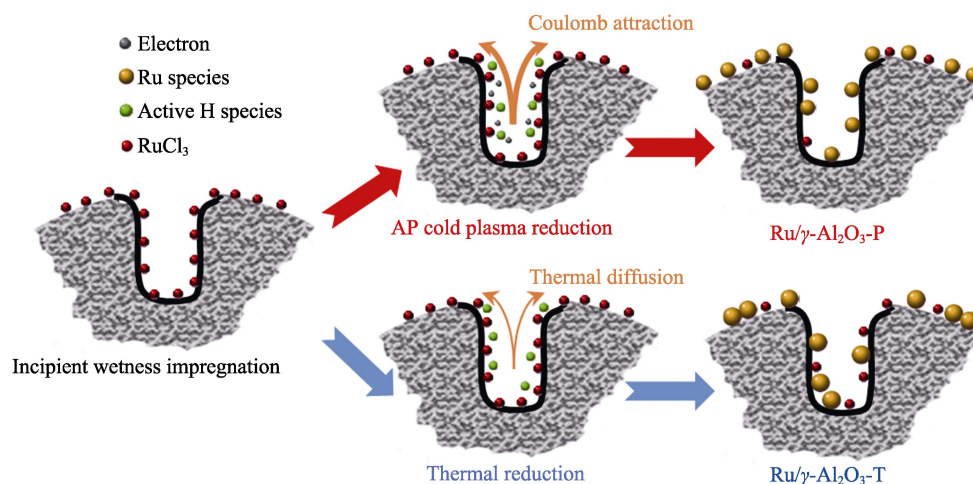


图 5 (a) Ru/ γ - Al_2O_3 -P 和(b) Ru/ γ - Al_2O_3 -T 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of (a) Ru/ γ - Al_2O_3 -P and (b) Ru/ γ - Al_2O_3 -T

图 6 Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 的制备机理示意图Fig. 6 Schematic illustration of proposed preparation mechanism for Ru/ γ -Al₂O₃-P and Ru/ γ -Al₂O₃-T

Ru/ γ -Al₂O₃-P 的粒径明显小于 Ru/ γ -Al₂O₃-T 的粒径, 说明经等离子体还原后, 金属 Ru 在催化剂载体上的分散性较好, 粒径较小。

2.5 催化材料还原机理分析

等离子体还原法和热还原法制备 Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T 的机理示意图如图 6 所示。在氢等离子体还原 RuCl₃ 过程中, 等离子体中大量的高能电子起到关键作用^[14-15]: 一方面高能电子与 H₂ 分子碰撞生成氢活性物种, 如基态氢原子(H), 激发态氢原子和分子(H*, H₂*)等, 这些氢活性物种可以将 Ru³⁺ 还原为 Ru⁰; 另一方面高能电子可以直接将 Ru³⁺ 还原为 Ru⁰。在氢气热还原过程中, H₂ 分子通过吸附活化形成吸附态的 H, 吸附态的 H 可以将 Ru³⁺ 还原为 Ru⁰。XPS 分析结果表明, Ru/ γ -Al₂O₃-P 表面的 Ru⁰ 百分比和 Ru/Al 原子比均高于 Ru/ γ -Al₂O₃-T, 说明在 Ru/ γ -Al₂O₃-P 表面聚集了更多的 Ru⁰。这可能是在等离子体还原过程中存在大量的高能电子, 一方面电子和 Ru³⁺ 之间的库仑引力促使 Ru³⁺ 向表面迁移, 另一方面高能电子之间的库仑排斥力有效地阻止了 Ru⁰ 的团聚。因此采用等离子体技术制备的 Ru/ γ -Al₂O₃-P 具有较高的 Ru/Al 原子比和较小的 Ru 粒径, TEM 分析结果也显示 Ru/ γ -Al₂O₃-P 具有较小的 Ru 粒径。Zhu 等^[16]研究了 CO₂ 甲烷化反应过程中负载型 Ru-Co 双金属催化材料的表面化学与催化活性的关系, 确定了 Ru-Co 双金属催化材料的活性相是金属态的 Ru-Co 合金。Balint 等^[17]研究了负载型 Ru 催化材料中 Ru 的形貌和氧化态对甲烷部分氧化反应的影响, 相比于 Ru 纳米粒子的分散程度而言, 金属态的 Ru 纳米粒子对催化性能影响更大。因此, 等离子体还原制备的 Ru/ γ -Al₂O₃-P 催化材料的 Ru 还原程度高, Ru/Al 原子比高, Ru 单质在载体上分散性

较好和粒径较小等特点, 使其与等离子体共活化 CO₂ 甲烷化反应中显示更高的催化活性。

3 结论

研究工作分别采用 H₂ 等离子体还原和 H₂ 热还原方法制备 Ru/ γ -Al₂O₃-P 和 Ru/ γ -Al₂O₃-T, 并将其应用于等离子体 CO₂ 甲烷化反应。研究结果表明 Ru/ γ -Al₂O₃-P 催化材料具有更高的 CO₂ 转化率, XPS 分析结果表明 Ru/ γ -Al₂O₃-P 表面的 Ru⁰ 百分比和 Ru/Al 原子比均高于 Ru/ γ -Al₂O₃-T, TEM 分析结果表明 Ru/ γ -Al₂O₃-P 表面的 Ru 粒径更小。与 Ru/ γ -Al₂O₃-T 相比, Ru/ γ -Al₂O₃-P 催化材料与大气压等离子体共同作用下的 CO₂ 甲烷化反应催化活性更高, 这源于 Ru/ γ -Al₂O₃-P 中表面 Ru 还原程度高, Ru/Al 原子比高, Ru 单质在载体上的分散性较好, 粒径较小。H₂ 等离子体中大量高能电子和氢活性物种是制备高活性 Ru/ γ -Al₂O₃-P 的关键因素, H₂ 等离子体还原有助于制备高性能的 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化材料, 可明显提高等离子体 CO₂ 甲烷化反应性能。

参考文献:

- [1] HUANG C H, TAN C S. A review: CO₂ utilization. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**(2): 480-499.
- [2] CHEN S Q, LÜ G X. CO₂ methanation over Ru/TiO₂ catalysts under UV irradiation and heating. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(12): 1287-1293.
- [3] TU X, WHITEHEAD J C. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: understanding the synergistic effect at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**: 439-448.
- [4] MEI D H, HE Y L, LIU S Y, et al. Optimization of CO₂ conversion in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor using design of experiments. *Plasma Processes and Polymers*, 2016, **13**(5): 544-556.

- [5] CHEN G X, SILVA T, GEORGIEVA V, *et al.* Simultaneous dissociation of CO₂ and H₂O to syngas in a surface-wave microwave discharge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(9)**: 3789–3796.
- [6] DAI B, GONG W M, ZHANG X L, *et al.* Progress on CO₂ conversion by plasma-catalysis. *Progress in Chemistry*, 2002, **14(3)**: 225–230.
- [7] ZENG Y X, TU X. Plasma-catalytic CO₂ hydrogenation at low temperatures. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2016, **44(4)**: 405–411.
- [8] GARBARINO G, BELLOTTI D, RIANI P, *et al.* Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: catalysts activation, behaviour and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(30)**: 9171–9182.
- [9] CHU W, XU J Q, HONG J P, *et al.* Design of efficient Fischer Tropsch cobalt catalysts via plasma enhancement: reducibility and performance. *Catalysis Today*, 2015, **256(1)**: 41–48.
- [10] GUO F, XU J Q, CHU W. CO₂ reforming of methane over Mn promoted Ni/Al₂O₃ catalyst treated by N₂ glow discharge plasma. *Catalysis Today*, 2015, **256(1)**: 124–129.
- [11] Di L B, Li Z, PARK D W, *et al.* Atmospheric-pressure cold plasma for synthesizing Pd/FeO_x catalysts with enhanced low-temperature CO oxidation activity. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, **56(6)**: 060301.
- [12] ZHANG X L, XU W W, DUAN D Z, *et al.* Atmospheric pressure oxygen cold plasma for synthesizing Au/TiO₂ catalysts: effect of discharge voltage and discharge time. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2018, **46(8)**: 2776–2781.
- [13] TU X, GALLON H J, TWIGG M V, *et al.* Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, **44(27)**: 274007.
- [14] DI L B, ZHANG J S, ZHANG X L. A review on the recent progress, challenges, and perspectives of atmospheric-pressure cold plasma for preparation of supported metal catalysts. *Plasma Processes and Polymers*, 2018, **15(5)**: 1700234.
- [15] LI Z, ZHANG X L, ZHANG Y Z, *et al.* Hydrogen cold plasma for synthesizing Pd/C catalysts: the effect of support-metal ion interaction. *Plasma Science and Technology*, 2018, **20(1)**: 108–113.
- [16] ZHU Y, ZHANG S R, YE Y, C, *et al.* Catalytic conversion of carbon dioxide to methane on ruthenium–cobalt bimetallic nanocatalysts and correlation between surface chemistry of catalysts under reaction conditions and catalytic performances. *ACS Catalysis*, 2012, **2(11)**: 2403–2408.
- [17] BALINT I, MIYAZAKI A, AIKA K. The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane. *Journal of Catalysis*, 2003, **220(1)**: 74–83.