

# 等离子体处理催化剂应用于 大气污染控制研究进展

向 瑛,唐晓龙,易红宏,李 凯,王建根,王 川

(昆明理工大学环境科学与工程学院,云南 昆明 650093)

**摘要:** 利用等离子体处理催化剂是目前比较有吸引力和发展前景的技术。介绍了等离子体处理催化剂应用于大气污染控制方面的研究进展,分别讨论了等离子体的处理对催化剂比表面积和孔径、分散性、稳定性、活性、其他结构等的影响,以及等离子体处理条件对催化剂性能的影响,探讨了等离子体技术在催化剂制备方面的应用前景和发展方向。

**关键词:** 等离子体; 催化剂; 大气污染控制

**中图分类号:** O646.9; TQ426.6; X511

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)12-0018-04

## Progress in plasma treated catalysts used in pollution control

XIANG Ying, TANG Xiao-long, YI Hong-hong, LI Kai, WANG Jian-gen, WANG Chuan

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology,  
Kunming 650093, China)

**Abstract:** Plasma-treated catalysts are attractive and promising currently. The perspectives of plasma treated catalysts used in air pollution control are reviewed. The influences of catalyst's specific surface area and pore diameter, dispersion, stability, activity, other structure by plasma treated and the plasma treatment conditions are also discussed. In the end, the prospect on the preparation of catalysts by plasma technology is proposed.

**Key words:** plasma; catalyst; air pollution control

催化转化是大气污染控制的重要技术途径之一,催化剂则是各类催化转化技术的核心。针对催化剂制备技术已有大量的系统研究,设计采用新颖高效的催化剂制备方法或优化改进传统制备工艺来获得性能优异的催化剂具有非常重要的理论价值和现实意义。而等离子体改性作为一种新颖的催化剂处理方法,近年来引起了越来越多的研究人员的关注,其中低温等离子体技术研究较为集中。低温等离子体主要是由气体放电产生的,放电方式可分为辉光放电、电晕放电、介质阻挡放电、射频放电及微波放电等,在气相污染物净化方面以脉冲电晕放电和介质阻挡放电的研究较为活跃。

研究发现,利用等离子体技术处理的催化剂具有很多特点,如孔径减小、分散度提高、金属与载体之间的作用增强、造成晶格缺陷等等,而这些特点往往能够提高催化剂的催化活性。同时由于操作简便、易于控制、相对处理时间较短等优点,使得等离子体处理催化剂这项新技术有较为广阔的应用前景。

## 1 等离子体对催化剂性能的影响

目前,等离子体在催化剂研究领域的应用主要

体现在2个方面,即催化剂的制备和再生。低温等离子体主要应用于催化剂的表面改性;高温等离子体主要应用于制备以陶瓷为基础的载体、贵金属的催化还原以及部分催化剂的制备。

### 1.1 对催化剂比表面积和孔径的影响

催化剂的活性和催化剂比表面积及孔径之间有着密切的关系。一般条件下,具有较大比表面积、较小孔径的催化剂,其活性相对较强。大部分的研究表明,经过等离子体处理后的催化剂的表面会被刻蚀变得粗糙,孔径和总孔容积大都会变小。

Zhang等<sup>[1]</sup>在研究等离子体制备Fe-Cu催化剂用于CO加氢合成高级醇时发现,无论焙烧和等离子体处理步骤的先后顺序如何,催化剂的孔容积、平均孔径、结晶尺寸都有所减小。莫德清等<sup>[2]</sup>也发现了类似的现象。他在以氮等离子体对活性炭纤维负载TiO<sub>2</sub>进行表面改性制备复合光催化剂降解甲苯时发现,经过等离子体改性过的催化剂比表面积、总孔容积和平均孔径都相应地有所减小,微孔面积和微孔容积有所增加;同时表面的羰基和羧基官能团增加;改性后的复合光催化剂降解甲苯的能力增强。采用热等离子体喷涂技术和热等离子体化学气相

收稿日期:2011-06-08

作者简介:向瑛(1988-),女,硕士生,研究方向为大气污染控制,xying531015@163.com;唐晓龙(1977-),男,博士,教授,主要研究方向为大气污染控制,通讯联系人,0871-5126319,txl-km@163.com。

沉积技术(TPCVD)可制备出具有二维结构的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体,并且发现其外表面积大,内表面积小;同时催化剂上负载的 Ni 元素具有纳米级尺寸<sup>[3]</sup>。在  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应中发现,传统共沉淀焙烧制得的 Ni/MgO 催化剂中的 Ni 颗粒尺寸大多  $>16\text{ nm}$ ,而经过介质阻挡放电等离子体处理后的 Ni/MgO 催化剂中 Ni 颗粒尺寸大多  $<7\text{ nm}$ ,可以看出采用等离子体处理技术可以减小催化剂的颗粒尺寸<sup>[4]</sup>。同时,许多研究人员<sup>[5-6]</sup>利用热等离子体技术来制备超细颗粒的催化剂。超细催化剂颗粒不仅具有较大的比表面积,而且表面晶格结构也与大颗粒的催化剂不同,同时低配位数增加,局域态密度和电荷密度发生变化,因此可以形成更多的催化活性中心,因此对一些化学反应比常规催化剂有更高的转化率和选择性。此外,超细颗粒还具有超顺磁性及久保效应,表现出良好的催化活性。

## 1.2 对催化剂分散性的影响

催化剂表面活性位或活性物种的分布对催化活性有着重要的影响。在已有的研究中,人们发现利用等离子体处理方式可提高催化剂表面活性位的分散度。

Huang 等<sup>[7]</sup>采用高频低温等离子体制备出 Ni-Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,与传统浸渍法制备的催化剂相比,Ni/Al 比由  $5.8 \times 10^{-2}$  增大至  $6.9 \times 10^{-2}$ 、Ir/Al 比也由  $1.2 \times 10^{-2}$  增大至  $2.0 \times 10^{-2}$ 。催化剂表面金属含量的增多在一定程度上表明,经过等离子体处理的催化剂具有比传统制备方法更高的分散性。

另一方面,等离子体处理可在一定程度上减小小活性组分(物种)的粒径,从而达到提高分散度的目的。Shang 等<sup>[8]</sup>在常压下采用辉光放电等离子体处理 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,实验结果表明,经等离子体处理再焙烧的催化剂表面产生了粒径为  $5\text{ nm}$  的纳米级的镍粒子,催化剂表面镍的分散度有所提高。类似地,Xu 等<sup>[9]</sup>用电容耦合高频辉光放电等离子体制备出的 CuCo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  用于 CO 加氢合成高级醇时发现,常规浸渍法焙烧制得的催化剂微晶尺寸为  $21.2\text{ nm}$ ,经等离子体处理后焙烧制得的催化剂的微晶尺寸为  $16.7\text{ nm}$ 。可以看出等离子体处理降低了催化剂的微晶尺寸,进而提高了催化分散度。

Zhang 等<sup>[10]</sup>利用辉光放电等离子体技术制备了 Pt/NaZSM-5 催化剂应用于 NO 催化还原反应。 $\text{H}_2$ -TPD 和  $\text{H}_2$ -TPR 的实验结果显示,与常规催化剂相比,用等离子体处理过的催化剂中金属活性物种的分散度由  $4.2\%$  提高至  $63.3\%$ ,分散度明显

提高。

## 1.3 对催化剂其他特殊结构方面的影响

催化剂的结构会影响到催化剂的物理化学性质,进而影响到催化剂的性能。许多研究人员都发现等离子体会影响到催化剂的某些特殊结构,例如,增加催化剂活性中心的数目;增强 SMSI 效应,即增强负载型催化剂金属与载体之间的强相互作用;形成特殊的金属-载体界面,从而提高半导体与金属之间的电子传递效率,抑制电荷复合,使催化剂具有极高的活性;造成晶格缺陷;催化剂表面产生新的官能团等等。但是等离子体对催化剂结构的影响过程较为复杂,具体机理还有待深入研究。

研究发现,等离子体放电过程中会产生大量紫外光,紫外光使催化剂产生电子-空穴对,同时等离子体中的活性粒子直接作用于催化剂的活性中心,激活催化剂,可降低催化反应所需的温度<sup>[11]</sup>。

等离子体改性后的催化剂有更强的抗积炭力。张月萍等<sup>[12]</sup>在  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  重整反应中,用等离子体处理 Ni 基催化剂。结果显示,由于等离子体处理后的催化剂具有较小的 Ni 颗粒,并且与载体之间的作用较强,同时 Ni 含有较少的缺陷位,因此可以有效地抑制胡须炭和包埋炭的生长,从而具有更好的抗积炭能力和稳定性。

也有文献指出,用等离子体对活性炭纤维进行改性时,高能状态的氢等离子体会破坏炭纤维的微孔结构,在其表面形成含有 N—H 键的官能团和化学键;氧等离子体会减小炭纤维的比表面积,增加表面的酸性官能团数量<sup>[13-14]</sup>。 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  气氛条件下进行等离子体改性,炭纳米纤维表面的一COOH 和 C=O 官能团会增多<sup>[15]</sup>。

等离子体同样会影响到催化剂的晶格结构。Vissokov 等<sup>[16]</sup>用电弧低温等离子体制备合成氨催化剂。这些催化剂由不同浓度的氧化物组成( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  等)。X 射线衍射分析结果显示,同传统制备方法相比,等离子体法制备的催化剂有更紧密的晶格(晶格参数值减小  $0.9\%$ )。

## 1.4 对催化剂稳定性和活性的影响

大部分相关研究表明,相比传统制备方法所得的催化剂,经过等离子体处理过的催化剂表现出较高的稳定性和良好的低温活性,并在一定程度上可以提高反应物的转化率。

等离子体处理可以使催化剂长时间反应后仍然保持一定的催化活性。张勇等<sup>[17]</sup>用射频辉光放电

低温等离子体制备了  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,用于天然气部分氧化制合成气反应。实验结果显示,850℃下天然气转化率为98.2%, $\text{H}_2$ 和CO的选择性分别为97.3%和96.5%,并且反应15 h后催化剂活性几乎未下降。类似的现象也有见报道<sup>[18]</sup>。用常压高频冷等离子体射流还原  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,在甲烷和 $\text{CO}_2$ 重整反应36 h后,催化剂活性基本不下降。

武金宝等<sup>[19]</sup>用等离子体处理来代替传统的焙烧方式,制备出  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂用以吸附 $\text{NO}_x$ 。研究发现,等离子体将负载的氯铂酸还原为特殊金属团簇,同时与载体形成扭曲的金属-载体界面,使得催化剂的物理化学性质得到改善,具有较高的金属稳定性。这种扭曲的金属-载体界面是由于经过等离子体的处理,催化剂金属和载体晶格发生了畸变,具有与传统催化剂不同的晶格排列方式,而晶格排列方式的不同必然导致不同的界面结构。由于金属和载体晶格的匹配(即晶格畸变扭曲、互相插入对方晶格间隙的作用),进而形成扭曲的界面结构,使金属和载体之间形成较强的相互作用,即等离子体增强的金属-半导体相互作用,从而增强了催化剂的稳定性。

此外,亦有研究表明,经过等离子体处理后的催化剂与常规催化剂相比表现出更高的活性。郭芳等<sup>[20]</sup>发现在 $\text{CO}_2$ 甲烷化反应中,等离子体改性能明显提高镍基催化剂的低温活性。在250℃时等离子体处理后的催化剂比常规催化剂的催化活性增加了27.2%。而后又在研究 $\text{CO}_2$ 重整 $\text{CH}_4$ 反应时发现,经等离子体处理的催化剂比常规催化剂具有更高的反应活性和产率。经过等离子体处理得到的催化剂在反应10、360 min时的 $\text{CH}_4$ 转化率和360 min时的CO产率分别是常规催化剂的1.11、1.27倍和1.18倍;同时经过等离子体处理后的催化剂反应后的失活率是常规催化剂的20.58%<sup>[21]</sup>。

## 2 等离子体操作条件对催化剂性能的影响

### 2.1 等离子体电压对催化剂性能的影响

部分研究发现,等离子体两端放电电压增大,等离子体中的气体会被高度激发、不稳定的活性粒子会增多、改性效果会更好。但电压太高时会使活性粒子密度增高,造成活性粒子之间相互碰撞而失活的几率变大,导致改性效果下降<sup>[22]</sup>。

在甲烷偶联反应中,宫为民等<sup>[23]</sup>利用电子回旋共振(ECR)等离子体增强沉积(PEVD)技术制备了负载型 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。经ICP-AES测定,

当溅射电压分别为500、650 V时,催化剂中的Ti质量分数分别为1.6%和7.8%,表明溅射电压高、溅射率大时会有更多的金属原子或原子群脱离金属点阵剥落下来,沉积于载体表面,因此催化剂的负载量相差较大。

张武英等<sup>[22]</sup>在研究介质阻挡放电等离子体改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化还原NO的影响时,考察了不同改性电压对催化剂脱除 $\text{NO}_x$ 效率的影响。催化剂在氮气低温等离子体中改性3 min,当改性电压在4~7 kV时,NO转化率随电压的增大而增大,且6 kV下的NO转化率提高幅度较为明显。

也有研究发现,随着等离子体处理电压的增大,催化剂的颗粒尺寸会减小。在辉光放电等离子体电压由60 V增大至120 V时, $\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂颗粒尺寸由8.5 nm减小至5.7 nm<sup>[24]</sup>。

### 2.2 气氛条件对催化剂性能的影响

在等离子体处理催化剂的过程中,不同的气氛条件必然会影响到等离子体放电所产生的激发态分子和自由基的种类和性质,对催化剂的结构和性能产生不同的影响。目前为止,这方面的文献报道还很有限,有待进一步研究。

郭芳等<sup>[21]</sup>以 $\text{CO}_2$ 重整 $\text{CH}_4$ 为反应模型考察了不同气氛条件下等离子体对镍基催化剂性能的影响。实验比较了常规制备、氮气等离子体处理以及氢气等离子体处理得到的催化剂的性能差别。结果表明,氮气等离子体处理的催化剂具有最好的重整反应活性,其 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 转化率都高于其他2种方法得到的催化剂。

徐慧远等<sup>[25]</sup>在研究以辉光放电等离子体方法制备新型高效铜基催化剂用于CO加氢合成甲醇反应时,考察了在氮气、氢气和先氮气后氢气不同气氛条件下等离子体处理对铜基催化剂的结构和性能的影响。结果表明,当等离子体气氛为先氮气后氢气时,制得的催化剂的比表面积最大,催化剂上的CO加氢活性和甲醇的时空产率也较高。

### 2.3 处理时间对催化剂性能的影响

就目前等离子体处理催化剂的研究报道来看,大部分研究人员认为催化剂的性能和等离子体的处理时间成正相关。因为,在一定时间范围内,等离子体处理时间越长,对催化剂表面的作用时间就越长,对催化剂性能产生的影响也就越大。

Wen等<sup>[26]</sup>在研究氨等离子体改性对活性炭纤维的影响时,在功率800 W,压力133.3 Pa,温度250℃,处理时间分别为1、3、5 min的实验条件下的

结果表明,等离子体处理时间越长,活性炭纤维的结构就越趋向于无序化。Wang 等<sup>[27]</sup>在大气压辉光放电等离子体条件下,研究其对玄武岩纤维进行表面改性时发现,随着时间的增加(1、3、10 min),玄武岩纤维表面的粗糙度有所提高;表面形成  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$  结构单元。介质阻挡放电等离子体在对三维编织碳纤维增强环氧树脂基( $\text{C}_{30}/\text{EP}$ )复合材料进行表面改性时也出现类似的现象<sup>[28]</sup>。随着处理时间的增加(30、60、120 s), $\text{C}_{30}/\text{EP}$  的表面粗糙度也逐渐增大(2.4、3.0、3.9 nm)。

Bae 等<sup>[29]</sup>在氟利昂-116 气体的气氛条件下用等离子体对微孔聚丙烯膜的表面结构进行改性,发现微孔聚丙烯表面有很多氟原子,并且氟原子的浓度随着等离子体处理时间的增加而增加。

但是也有部分研究表明,过长的处理时间会影响催化剂的活性。Foix 等<sup>[30]</sup>考察了处理时间分别为 10、30、60 min 的情况下射频等离子体处理的  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{NO}_x$  的转化率。结果显示,处理时间为 10~30 min 时的  $\text{NO}_x$  的转化率呈现上升趋势,30 min 时达到最高,而后 30~60 min 呈现下降趋势。

### 3 建议及展望

与传统的催化剂制备方法相比,等离子体处理方法具有操作简便、容易控制、处理时间短、催化剂活性高、稳定性好且清洁无污染等优点,因而具有广阔的应用前景。与国外同类研究相比,国内的相关研究工作起步较晚,许多基础理论问题还不清楚,因此今后的研究工作可考虑以下 2 个方向:

(1) 等离子体操作条件对催化剂性能影响的系统研究,包括电压、功率、气氛条件、处理时间等。同时考虑到等离子体温度对催化剂的影响几乎未见文献报道,因此本项技术还应致力于研究是否可以控制等离子体内的气体温度,等离子体气体温度或电子温度对催化剂是否有影响,有何影响等。

(2) 等离子体处理催化剂的机理研究,包括具体反应中的放电过程,等离子体对催化剂的结构、物理化学性质等有何影响,怎样影响的。例如金属活性组分如何经等离子体处理而稳定地高分散于催化剂载体上,如何影响金属组分和载体之间的关系等机理还有待深入研究。

### 参考文献

[1] Zhang H, Chu W, Xu H Y, *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.

- [2] 莫德清, 廖雷. 氮等离子体改性活性炭纤维负载  $\text{TiO}_2$  净化室内甲苯 [J]. *桂林理工大学学报*, 2010, 30(2): 272-277.
- [3] Oukacine L, Gitzhofer F, Abatzoglou N, *et al.* Application of the induction plasma to the synthesis of two dimensional steam methane reforming  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(5): 2046-2053.
- [4] Hua W, Jin L J, He X F, *et al.* Preparation of  $\text{Ni}/\text{MgO}$  catalyst for  $\text{CO}_2$  reforming of methane by dielectric-barrier discharge plasma [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(11/10): 968-972.
- [5] Xi X L, Pi X, Nie Z, *et al.* Synthesis and characterization of ultrafine WC-Co by freeze-drying and spark plasma sintering [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(1): 101-104.
- [6] 魏智强, 汪宝珍, 闫晓燕. 直流电弧等离子体制备  $\text{NiO}$  纳米颗粒研究 [J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(3): 771-775.
- [7] Huang L Q, Chu W, Zhang T, *et al.* Preparation of novel  $\text{Ni-Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst via high-frequency cold plasma direct reduction process [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(1): 35-38.
- [8] Shang S Y, Liu G H, Chai X Y, *et al.* Research on  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for  $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$  prepared by atmospheric pressure glow discharge plasma jet [J]. *Catalysis Today*, 2009, 48(3/4): 268-274.
- [9] Xu H Y, Chu W, Shi L M, *et al.* Effect of glow discharge plasma on copper-cobalt-aluminum catalysts for higher alcohols synthesis [J]. *Journal Of Fuel Chemistry And Technology*, 2009, 37(2): 212-216.
- [10] Zhang Y P, Ma P S, Zhu X L, *et al.* A Novel Plasma-treated  $\text{Pt}/\text{NaZSM-5}$  Catalyst for  $\text{NO}$  Reduction by Methane [J]. *Catalysis Communication*, 2004, 5(1): 35-39.
- [11] 周飞, 杨学昌, 高得力. 等离子体  $\text{TiO}_2$  催化空气净化试验研究 [J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2007, 47(4): 462-465.
- [12] 张月萍, 祝新利, 潘云翔, 等. 等离子体处理制备对甲烷重整  $\text{Ni}$  基催化剂抗积炭性能的改进 [J]. *催化学报*, 2008, 29(10): 1058-1066.
- [13] Kodama S, Habaki H, Sekiguchi H, *et al.* Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 407(1/2): 151-155.
- [14] Ayrault C, Barrault J, Blin-Simiand N, *et al.* Oxidation of 2-heptanone in air by a DBD-type plasma generated within a honeycomb monolith supported Pt-based catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2004, 89(1/2): 75-81.
- [15] Bruser V, Heintze M, Brandl W, *et al.* Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(4/5/6/7/8): 1177-1181.
- [16] Vissokov G P, Peev T, Czako-Nagy I, *et al.* Mossbauer Spectra of Unreduced Catalysts for Ammonia Synthesis Obtained in Plasma [J]. *Applied Catalysis*, 1985, 19(2): 301.
- [17] 张勇, 储伟, 罗春容, 等. 等离子体技术制备  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂 [J]. *天然气化工*, 2000, 25(1): 15-18.

(下转第 23 页)

法。原位水热合成法是将载体放入合成母液中,在水热合成条件下,使分子筛晶体在载体表面上生长成膜的方法。该方法较为简单,不需特殊的装置。1987 年 Suzuki<sup>[4]</sup> 首先用水热合成的方法在多孔支撑体上制备出了 NaA 分子筛膜。Jafar 等<sup>[5]</sup> 用水热合成的方法制备的 NaA 分子筛膜,用于异丙醇水渗透汽化分离,表现出了较高的膜选择性,分离因子超过  $10^4$ ,但渗透通量较低。原位水热合成法制备的分子筛膜缺陷较多,为了改善这一问题,往往需要进行多次水热合成。Masuda 等<sup>[6]</sup> 通过多次原位水热合成制备 NaA 分子筛膜,减少了分子筛膜的晶间缺陷。Aoki 等<sup>[7]</sup> 采用稀溶液研究了多次水热合成的方法,在多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管式载体上制备出了高度取向的 NaA 分子筛膜。

近几年,水热合成法在一些研究中得到了进一步改进,由原来的静态合成改为不同程度的动态合成<sup>[8-16]</sup>,动态水热合成能使膜合成过程中的原料保持充足供应,避免在反应釜轴向和径向形成较大浓度梯度,有利于形成均匀、连续、致密的分子筛膜。Yamazaki 等<sup>[16]</sup> 的研究还发现动态合成不易形成杂晶。

## 1.2 晶种法

晶种法是先将载体预涂晶种,再置于母液中进行一步水热晶化生长分子筛膜的方法,也常称为二次生长法。晶种法去除了成核期,缩短了合成时间,将成核和生长两个步骤分开进行,易于控制晶体生长

和分子筛膜的微结构。晶种法通常和水热合成法结合使用<sup>[17-19]</sup>。Okamoto 等<sup>[20]</sup> 将 NaA 分子筛晶种涂在管式氧化铝载体上,然后在胶体溶液中水热合成出 NaA 分子筛膜。研究表明,未引入晶种即使经过多次水热合成制备的 NaA 分子筛膜也很难具有较好的渗透汽化性能。通过晶种法制备的 NaA 分子筛膜,用于醇水溶液(乙醇质量分数为 90%,操作温度为  $105^\circ\text{C}$ ) 分离,膜渗透通量为  $4.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,分离因子  $> 30\,000$ 。Ling 等<sup>[21]</sup> 比较了晶种法与非晶种法制备 NaA 分子筛膜。发现晶种法能获得大面积的 NaA 分子筛膜,膜选择性高,并具有很高的热稳定性。而非晶种法制备的 NaA 分子筛膜在载体表面不能很好地交互生长,存在一些缺陷,导致分子筛膜选择性不高。Xu 等<sup>[22-23]</sup> 比较了支撑体表面是否预涂晶种对制备 NaA 分子筛膜过程的影响。结果表明晶种法能提高结晶速率,显著抑制 NaA 分子筛结晶向其他结晶类型转化。Yamazaki 等<sup>[24]</sup> 的研究也表明晶种法能有效获得结构致密的 NaA 分子筛膜。Kumakiri 等<sup>[25]</sup> 从清液中合成 NaA 分子筛膜,对于同样的合成液仅仅引入晶种的类型不同(NaA 与 Y 型),得到的分子筛膜类型也不同,证实了引入晶种对 NaA 分子筛膜合成的导向作用。林海强等<sup>[26]</sup> 的研究结果表明,在载体表面预涂晶种,分子筛会以特殊的孪生聚晶形式生长在一起,可有效地消除晶粒间隙,形成致密的 NaA 分子筛膜。

晶种法广泛用于制备 NaA 分子筛膜,关键在于

(上接第 21 页)

- [18] 刘改焕,储伟,龙华丽,等. 用常压高频冷等离子体射流还原  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的新方法[J]. 催化学报,2007,28(7): 582 - 584.
- [19] 武金宝,李秋荣,刘遥,等. 第六届全国环境催化与环境材料学术会议论文集[C]. 成都: 中国化学会,2009: 139 - 141.
- [20] 郭芳,储伟,徐慧远,等. 采用等离子体强化制备  $\text{CO}_2$  甲烷化用镍基催化剂[J]. 催化学报,2007,28(5): 429 - 434.
- [21] 郭芳,徐俊强,储伟. 等离子体处理条件对  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应用镍基催化剂的影响[J]. 重庆工学院学报: 自然科学版,2008,22(10): 52 - 55.
- [22] 张武英,黄碧纯,周广英,等. 低温等离子体改性对  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$  低温选择性催化还原 NO 的影响[J]. 环境科学学报,2009,29(10): 2025 - 2032.
- [23] 宫为民,张秀玲,朱爱民,等. 用冷等离子体技术制备  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的方法[J]. 催化学报,1999,20(5): 565 - 568.
- [24] Hong J P, Chu W, Petr A, et al. Cobalt species and cobalt-support interaction in glow discharge plasma-assisted Fischer-Tropsch catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2010, 273(1): 9 - 17.
- [25] 徐慧远,储伟慈,志敏. 辉光放电等离子体对合成甲醇用铜基催

化剂的改性作用[J]. 物理化学学报,2007,23(7): 1042 - 1046.

- [26] Wen H C, Yang K h, Ou K L, et al. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 209(10): 3166 - 3169.
- [27] Wang G J, Liu Y W, Guo Y J, et al. Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(15): 6565 - 6568.
- [28] Li Hao, Liang Hui, He Fang, et al. Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(10/11): 1317 - 1321.
- [29] Bae B, Chun B H, Kim D. Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment[J]. Polymer, 2001, 42(18): 7879 - 7885.
- [30] Foix M, Guyon C, Tatoulian M, et al. Study of the use of fluidized bed plasma reactors for the treatment of alumina supported palladium catalyst: Application for SCR  $\text{NO}_x$  by  $\text{CH}_4$  in stationary sources[J]. Catalysis Communications, 2010, 12(1): 20 - 24. ■