

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 射频等离子体技术制备合成低碳醇用铜钴基催化剂

徐慧远 储伟\* 士丽敏 张辉 周俊

(四川大学化工学院, 成都 610065)

**摘要:** 采用射频等离子体技术制备了 CO 加氢合成低碳醇用新型 CuCo/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 研究了等离子体气氛氮气、氢气和先氮气后氢气处理对催化剂结构和性能的影响, 并应用 BET、XRD、XPS、TG 和 TPR 技术对催化剂进行了表征. 与常规焙烧制得的样品相比, 射频等离子体技术制备的催化剂可有效抑制烃类生成, 提高总醇选择性, 大幅提高反应活性和低碳醇的时空收率. 表征结果显示, 等离子体技术使催化剂前驱体在低温下分解形成活性相, 显著提高了催化剂比表面积, 促进催化剂活性组分晶粒细化并提高其分散度, 催化剂表面的铜含量增加.

**关键词:** 铜钴基催化剂; 射频等离子体; 一氧化碳加氢; 低碳醇

中图分类号: O643.36

## Preparation of Copper-Cobalt Catalyst by Glow Discharge Plasma for Lower Alcohols Synthesis

XU Hui-Yuan CHU Wei\* SHI Li-Min ZHANG Hui ZHOU Jun

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

**Abstract:** CuCo/ZrO<sub>2</sub> catalysts for lower-alcohol synthesis from syngas were prepared by glow discharge plasma and conventional calcination method. The effects of plasma atmosphere (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> or first N<sub>2</sub> then H<sub>2</sub>) on the catalyst structure and performance were investigated. These catalysts were characterized using BET, XPS, XRD, TG, and TPR techniques. The experimental results indicated that plasma treatment restrained effectively the production of hydrocarbon and enhanced the selectivity to total alcohols. Compared with the calcined sample, the plasma treated catalyst had higher activity and space time yield (STY). Characterization results showed that the catalyst precursor with plasma treatment was decomposed to active phase under low temperature and the specific surface area of catalyst was significantly improved. Meanwhile, the plasma treatment promoted the grain refining, dispersion of the active component and enrichment of copper on the catalyst surface.

**Key Words:** Copper-cobalt based catalyst; Glow discharge plasma; CO hydrogenation; Lower alcohols

随着经济的迅速发展, 对能源需求日益增加. 而传统的石油等能源短缺使新能源的开发和研究已经越来越重要. 由天然气或煤气化生产的合成气来制取低碳混合醇<sup>[1-3]</sup>, 作为替代燃料, 既不含芳香族, 也不含硫, 辛烷值高, 具有重要的环保潜力和经济价值<sup>[4-6]</sup>.

CuCo 系催化剂自法国石油研究所(IFP)发现以

来, 因其操作条件温和、反应活性高, 一直被视为前景较好的合成低碳醇催化剂体系<sup>[3-7]</sup>. ZrO<sub>2</sub> 无论在氧化或还原气氛中都能稳定存在, 并同时具有酸和碱的特性, 作为催化剂载体具有广阔应用前景<sup>[8-10]</sup>. 浸渍法和共沉淀法是制备低碳醇催化剂广泛采用的方法<sup>[11,12]</sup>. 近年来, 用等离子体技术制备和处理催化剂引起了许多研究者的兴趣<sup>[12-16]</sup>. 前阶段本课题组<sup>[13]</sup>采

Received: January 14, 2008; Revised: March 20, 2008; Published on Web: April 7, 2008.

\*Corresponding author. Email: Chuwei65@yahoo.com.cn; Tel: +8628-85403836.

国家自然科学基金重大专项项目(205903603)和国家教育部新世纪优秀人才项目(NCET-05-0783)资助

用辉光放电等离子体技术制备了合成甲醇用铜基催化剂,其CO加氢活性和甲醇的时空产率显著提高。Liu等<sup>[14]</sup>采用辉光放电等离子体技术处理用于甲烷催化燃烧用Pd/HZSM-5催化剂,然后进行热焙烧处理,所得催化剂比直接焙烧催化剂呈现出更高的催化活性和稳定性。田树勋<sup>[15]</sup>等采用空气低温等离子体处理甲烷部分氧化制合成气用Ni基催化剂,发现等离子体处理可提高催化剂反应活性、选择性和抗积碳性。Zhang等<sup>[16]</sup>采用射频等离子体技术制备了用于天然气部分氧化制合成气反应的高活性和高稳定性Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。等离子体处理可以改善催化剂活性组分的分散度、表面浓度,并产生晶格缺陷等效应,有效改进了催化剂性能。

本文采用射频等离子体技术制备了CuCo/ZrO<sub>2</sub>催化剂,以CO加氢催化转化制低碳醇为模型反应,以XRD、XPS、BET、TPR等表征手段,研究了采用不同等离子体气氛制备对新型铜钴钨基催化剂的结构、还原性能以及CO加氢反应活性等方面的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用射频等离子体技术和常规浸渍法制备催化剂。以ZrO<sub>2</sub>(分析纯,山东鱼台清达精细化工厂)为载体,按一定比例配制Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(分析纯,天津博迪化工有限公司)和Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯,山东鱼台清达精细化工厂)的混合溶液,采用等容浸渍法制得催化剂前驱体,其中一部分在空气气氛中焙烧,得到CuCoZ-C样品;另外的分为3份,依次置于GP062 DL3电容耦合型高频等离子体发生器放电管中,分别在氮气、氢气或先氮气后氢气气氛中处理,对应的样品分别依次标记为CuCoZ-PN、CuCoZ-PH、CuCoZ-PNH。各种催化剂中Cu质量分数均为20%,Co质量分数均为8%。两个单组分样品依次标记为CuZrO<sub>2</sub>、CoZrO<sub>2</sub>,CuZrO<sub>2</sub>中Cu质量分数为20%,CoZrO<sub>2</sub>中Co质量分数为8%。具体的操作条件如表1所示。

### 1.2 低碳醇合成的反应性能评价

催化剂的性能评价在加压流动固定床反应器内进行。反应管为长300 mm、内径4 mm的不锈钢管,催化剂装量500 mg,用氢气升温至593 K并恒温进行常压还原,以V(H<sub>2</sub>):V(CO)=2的合成气升压至5.0 MPa,在573 K以空速6000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>进行连续反应。液相产品经高压冷阱于冰水浴中收集,反应产物

表1 等离子体技术处理催化剂及其参数

Table 1 List of catalysts treated in plasma and their parameters

Catalyst symbol	Plasma		Calcined in air	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	in N <sub>2</sub>	in H <sub>2</sub>		
CuZrO <sub>2</sub>	-	-	673 K, 180 min	-
CoZrO <sub>2</sub>	-	-	673 K, 180 min	-
CuCoZ-C	-	-	673 K, 180 min	9.68
CuCoZ-PH	-	90 min	-	22.65
CuCoZ-PN	90 min	-	-	24.15
CuCoZ-PNH	45 min	45 min	-	25.54

plasma parameters: radial frequency, 13.56 MHz; voltage, 100 V; positive current, 100 mA; bar current, 50 mA.

用SC-200型及GC112A型气相色谱仪进行检测,分别采用601、GDX103填充柱和热导检测器分析气相产物组成,以甲烷关联产物,应用碳平衡计算CO转化率和产物选择性,以SE-30毛细管柱和氢火焰离子化检测器分析液相产物。

### 1.3 催化剂的表征

采用美国Quantachrome公司NOVA1000e型自动吸附仪测定各样品的比表面积,样品在测试前于573 K真空脱气180 min<sup>-1</sup>,然后在77 K下对样品进行氮气吸附实验。催化剂的物相分析(XRD)在X'pert MPD型X射线衍射仪上进行,Cu靶K $\alpha$ 射线,石墨单色器,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围2 $\theta$ =20°-50°。样品光电子能谱分析(XPS)在XSAM800型X射线光电子能谱仪上进行,以Al K $\alpha$ 为激发源(1486.6 eV),样品的荷电效应以C 1s (284.6 eV)为内标加以校正。热重分析(TG)在TGA Q500 V6.4 Build193上进行,于空气气氛下以10 K·min<sup>-1</sup>速率升温至800 K。程序升温还原(TPR)在常压固定床反应器中进行,催化剂装量为50 mg,以 $\varphi$ (H<sub>2</sub>)=5%的H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气为反应气,流速30 mL·min<sup>-1</sup>,373 K基线平稳后,以5 K·min<sup>-1</sup>速率升温至800 K,以SC-200型气相色谱仪TCD检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 新型铜钴基催化剂的物相结构分析

催化剂的XRD谱图如图1所示,根据物相分析,催化剂CuCoZ-C在2 $\theta$ 为36.3°、38.7°及48.2°处显示了CuO物种的特征衍射峰,在2 $\theta$ 为31.7°和36.8°处显示了Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的特征衍射峰,在2 $\theta$ 为34.1°处显示了CoO的特征衍射峰;不同等离子体气氛处理后,36.3°处和38.7°处CuO衍射峰明显减弱,48.2°处的CuO衍射峰消失,表明等离子体处理使

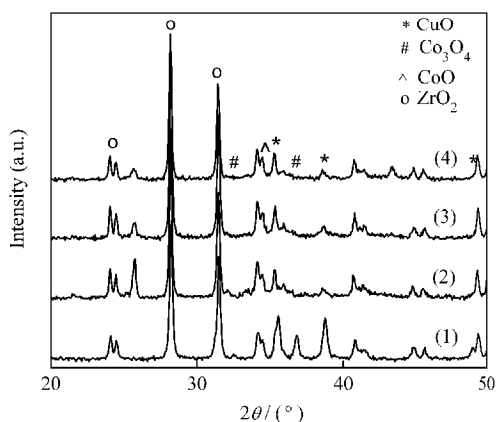


图1 不同催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of different catalysts

(1) CuCoZ-C, (2) CuCoZ-PN, (3) CuCoZ-PH, (4) CuCoZ-PNH

CuO更加均匀地分散在催化剂中<sup>[13]</sup>。样品CuCoZ-PN在 $31.7^\circ$ 和 $36.8^\circ$ 处的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 衍射峰减弱,而CuCoZ-PH和CuCoZ-PNH的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 衍射峰消失,可能是氢气气氛等离子体将其还原为CoO。由于等离子体技术是在温和条件下(体系内气体温度只有 $40\text{--}60^\circ\text{C}$ )的特殊制备技术(可使气体介质分子激发、离解和电离成高能物种),并不能像高温热处理技术那样可使催化剂前驱物完全分解,因此等离子体技术处理的催化剂在 $2\theta$ 为 $25.9^\circ$ 处对应未分解完全的硝酸盐衍射特征峰。根据Scherrer公式计算的晶粒尺寸结果,等离子体处理的催化剂样品(PNH)的活性金属晶粒尺寸减小,这进一步说明等离子体处理促进了催化剂中活性组分的分散<sup>[13,14]</sup>。结合表1的BET测试结果,样品CuCoZ-C的比表面积为 $9.68\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,而经不同气氛(PH, PN, PNH)等离子体处理后,增强制备催化剂的比表面积大幅提高(分别为 $22.65$ 、 $24.15$ 和 $25.54\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ),这为活性组分高度均匀分散

提供了有利条件。

## 2.2 新型铜钴基催化剂的表面元素分析

为研究等离子体处理对催化剂表面活性组分分布的影响,对样品CuCoZ-C和CuCoZ-PNH进行了XPS分析。根据样品的Cu $2p$ 谱图(图2(a)),CuCoZ-C样品的Cu $2p_{3/2}$ 结合能为 $933.65\text{ eV}$ ,样品CuCoZ-PNH的Cu $2p_{3/2}$ 结合能为 $934.79\text{ eV}$ ,增大了 $1.14\text{ eV}$ ;从Co $2p$ 谱图(图2(b))可以看出,CuCoZ-C样品的Co $2p_{3/2}$ 结合能为 $779.96\text{ eV}$ ,而CuCoZ-PNH样品的Co $2p_{3/2}$ 结合能为 $781.23\text{ eV}$ ,Co $2p$ 的电子结合能也有所增大。等离子体处理样品CuCoZ-PNH上Cu和Co的结合能偏高,是由于存在未分解完全的硝酸盐的缘故(XRD测试),硝酸盐环境中Cu $2p_{3/2}$ 和Co $2p_{3/2}$ 的电子结合能偏高。为进一步分析等离子体技术制备催化剂中硝酸盐的含量,对催化剂前驱体和样品CuCoZ-PNH进行了TG分析(图略),前驱体CuCoZ在 $352$ 、 $443$ 和 $534\text{ K}$ 处出现了三个失重峰,失重率分别为 $1.80\%$ 、 $14.13\%$ 和 $15.92\%$ ,依次对应于样品物理吸附水的脱除峰,硝酸铜和硝酸钴的分解峰。样品CuCoZ-PNH在 $344$ 和 $520\text{ K}$ 处出现了两失重峰,失重率分别为 $0.67\%$ 和 $6.94\%$ , $344\text{ K}$ 处失重峰对应于物理吸附水的脱除, $520\text{ K}$ 处失重峰为等离子体处理样品中残存的硝酸盐的分解峰。由于反应前催化剂需在 $593\text{ K}$ 下还原,这个条件会使剩余的硝酸盐完全分解,因此等离子体技术制备的催化剂中含有少量的硝酸盐并不影响反应结果。

两种催化剂的表面活性组分含量列于表2中。等离子体处理使铜物种在催化剂表面含量明显增大,样品CuCoZ-PNH的Cu元素表面含量较样品CuCoZ-C升高了 $47.8\%$ ,钴物种表面元素含量略有

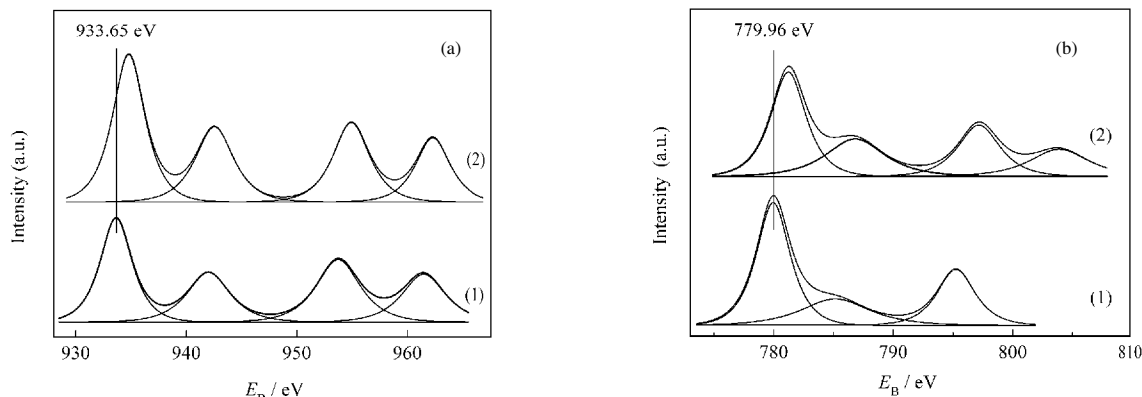


图2 催化剂的Cu $2p$ (a)和Co $2p$ (b)的XPS谱图

Fig.2 Cu $2p$ (a) and Co $2p$ (b) XPS profiles of two typical catalysts

(1) CuCoZ-C, (2) CuCoZ-PNH

表 2 典型催化剂的表面元素含量分析

Table 2 Element analysis on the surface of two typical catalysts measured by X-ray electron spectra

Catalyst	x(%)				$n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zr}}$	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Zr}}$
	Cu	Co	Zr	O		
CuCoZ-C	8.69	10.96	16.39	63.96	0.53	0.67
CuCoZ-PNH	12.35	10.30	13.56	63.79	0.91	0.76

$x$  is the surface composition.

减小. 但催化剂表面的 Cu/Zr 和 Co/Zr 强度比均有所增大. 等离子体技术处理使活性组分在催化剂表面含量大幅度提高, 有效增大了催化剂中铜颗粒的表面积. 结合催化剂在合成低碳醇反应中使醇选择性显著增加的结果, 这与文献[13]报道的催化剂中铜颗粒的表面积与醇选择性呈正比例关系是一致的.

### 2.3 新型铜钴基催化剂的还原性能

为更清楚地分析催化剂活性组分之间以及活性组分与载体之间的相互作用状况, 对载体  $\text{ZrO}_2$ 、担载铜、担载钴以及各种催化剂样品进行了 TPR 测试, 结果如图 3 和表 3 所示. 单纯的  $\text{ZrO}_2$  载体上没有明显的耗氢信号, 担载铜后在 481 和 556 K 处出现两耗氢峰, 分别对应于样品载体上高度分散的铜和体相铜的还原<sup>[9]</sup>. 担载钴后在 582 和 638 K 出现两耗氢峰, 这归属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的两步还原过程, 其还原次序为  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ . 样品 CuCoZ-C 仅在 664 K 处出现一宽的耗氢峰, 这一现象表明铜和钴之间存在着较强的相互作用; 与单组分样品相比, 其还原温度向高温方向移动, 证明催化剂 CuCoZ-C 中铜钴和载体间的相互作用也进一步增强, 因为金属氧化物与载体相互作用增强会使其还原温度向高温迁移.

根据表 3, 不同等离子体气氛(PN、PH、PNH)处理的催化剂样品与 CuCoZ-C 样品相比, 起始还原温度  $T_i$  和最大还原峰对应温度  $T_m$  均明显降低, 表明等离子体处理使催化剂更易还原. 从计算的耗氢量看, 样品 CuCoZ-PN 的耗氢量等于理论耗氢量, 而 CuCoZ-PH 和 CuCoZ-PNH 的耗氢量均小于理论耗氢量, 尤其是后者的耗氢量较理论耗氢量明显降低, 减少了 41.47%.

射频氮气等离子体通过高能电子、离子对催化剂的轰击, 主要使催化剂前驱体中的硝酸盐分解为金属氧化物和氮氧化物, 金属氧化物均匀地分散在催化剂表面, 因此测试消耗的氢气量与理论值相当. 而射频氢气等离子体因氢气分子小, 体系温度较射

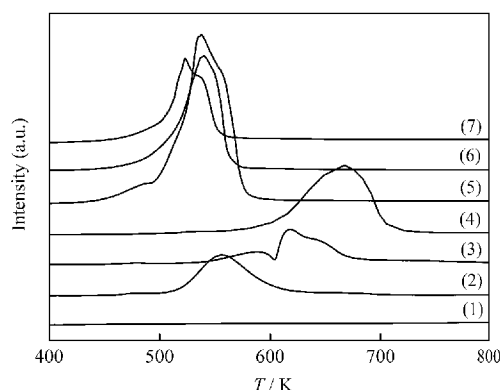


图 3 不同催化剂的 TPR 谱图

Fig.3 TPR profiles of different catalysts

(1)  $\text{ZrO}_2$ , (2) Cu- $\text{ZrO}_2$ , (3) Co- $\text{ZrO}_2$ , (4) CuCoZ-C, (5) CuCoZ-PN, (6) CuCoZ-PH, (7) CuCoZ-PNH

频氮气低, 前驱物中的硝酸盐分解较慢, 但仍对分解后的氧化物进行了一定程度的还原, 因此耗氢量较理论值有所降低. 射频先氮气后氢气处理则结合了射频氮气分解作用和射频氢气的还原作用, 高温射频氮气等离子体处理使催化剂前驱体分解, 射频氢气则对分解产生的氧化物进行了还原, 致使耗氢量较理论值明显减少.

### 2.4 新型铜钴基催化剂的合成低碳醇反应性能

以 CO 加氢合成低碳醇为模型反应, 考察了几种等离子体气氛处理对铜钴基催化剂的反应性能的影响. 由表 4 的数据可见, 未经等离子体处理的 CuCoZ-C 样品, CO 转化率为 25.2%, 醇类时空收率(单位时间内, 单位质量催化剂能获得的产物量)为  $142.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 经不同等离子体气氛处理的样品, 反应活性和低碳醇的时空产率均明显提高; 与样品 CuCoZ-C 相比, CuCoZ-PN、CuCoZ-PH 和 CuCoZ-PNH 的催化活性分别提高 29.81%、31.96% 和 29.21%, 低碳醇的时空收率分别提高 20.4%、38.4% 和 61.2%. 在选择性方面, 由于等离子体技术处理细化了催化剂活性组分的晶粒尺寸, 增大了铜颗粒的表面积(尤其是 CuCoZ-PNH 样品), 有效抑制了烃类的生成, 醇类选择性得到显著的提高. 同时,  $\text{C}_2$  醇在

表 3 不同催化剂的 TPR 参数

Table 3 TPR parameters of different catalysts

Catalyst	Peak of TPR		$\text{H}_2$ consumption ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	$T_i/\text{K}$	$T_m/\text{K}$	expt.	theo.
CuCoZ-C	473	664	4.64	5.16
CuCoZ-PN	408	536	5.16	5.16
CuCoZ-PH	420	540	4.56	5.16
CuCoZ-PNH	427	523	3.02	5.16

$T_i$ -the initial temperature of reduction,  $T_m$ -the temperatures of reduction peaks

表 4 新型铜钴基催化剂 CO 加氢合成低碳醇的反应性能

Table 4 Performances of novel copper-cobalt based catalysts for lower alcohols synthesis from CO+H<sub>2</sub>

Catalyst symbol	X <sub>CO</sub> (%)	Sel. carbon based (%)			Y <sub>ROH</sub> (g·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Product distribution (%)				
		C <sub>x</sub> H <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	ROH		MeOH	EtOH	PrOH	BuOH	C <sup>5+</sup> OH
CuCoZ-C	25.2	67.3	5.6	27.2	142.2	59.6	28.2	8.4	3.0	0.9
CuCoZ-PN	32.7	58.3	6.6	35.1	171.2	45.2	40.8	11.8	2.0	0.2
CuCoZ-PH	33.2	53.9	7.1	39.0	196.8	47.5	34.9	10.9	5.3	1.4
CuCoZ-PNH	32.5	37.2	7.2	55.6	229.2	54.4	28.8	10.8	4.6	1.4

X: conversion of CO, Y: time space yield; condition: 573 K, 5 MPa, 6000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, V<sub>H<sub>2</sub></sub>/V<sub>CO</sub>=2

总醇中的含量也有提高。

### 3 结论

采用射频等离子体技术制备了新型高效 CuCo/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 与常规焙烧法制备的催化剂相比, 等离子体技术制备的催化剂样品(PNH)有效抑制了烃类的生成, 提高了目标产物的选择性, CO 加氢的反应活性和产物低碳醇的时空收率均显著提高。等离子体技术制备的催化剂(CuCoZ-PNH)比常规焙烧法制备的催化剂的比表面积大, 活性组分晶粒细化且分散度高, 铜在催化剂表面发生了富集, 在射频氮气和射频氢气共同作用下, 样品得到较大程度的还原, 有效改善了催化剂的结构以及还原性能。

**致谢:** 感谢胡金燕同学在论文写作过程中的有益讨论和帮助。

### References

- Tien-Thao, N.; Zahedi-Niaki, M. H.; Alamdari, H.; Kaliaguine, S. *J. Catal.*, **2007**, *245*: 348
- Li, D. B.; Ma, Y. G.; Qi, H. J.; Li, W. H.; Sun, Y. H.; Zhong, B. *Prog. Chem.*, **2004**, *16*(4): 584 [李德宝, 马玉刚, 齐会杰, 李文怀, 孙子罕, 钟炳. 化学进展, **2004**, *16*(4): 584]
- Chu, W.; Kieffer, R.; Kiennemann, A.; Hindermann, J. P. *Appl. Catal. A*, **1995**, *121*: 95
- Mahdavi, V.; Peyrovi, M. H. *Catal. Commun.*, **2006**, *7*: 542
- Mahdavi, V.; Peyrovi, M. H.; Islami, M.; Mehr, J. Y. *Appl. Catal. A*, **2005**, *281*: 259
- Stelmachowski, M.; Nowicki, L. *Appl. Energy*, **2003**, *74*(1-2): 85
- Zhang, H. B.; Dong, X.; Lin, G. D. *Chem. Commun.*, **2005**: 5094
- Xu, R.; Wei, W.; Li, W. H.; Hu, T. D.; Sun, Y. H. *J. Mol. Catal. A*, **2005**, *234*: 75
- Xu, R.; Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2003**, *19*(5): 423 [徐润, 马中义, 杨成, 魏伟, 孙子罕. 物理化学学报, **2003**, *19*(5): 423]
- Qu, F. F.; Chu, W.; Shi, L. M.; Chen, M. H.; Hu, J. Y. *Chin. Chem. Lett.*, **2007**, *18*: 993
- Chu, W. *Catalyst engineering*. Chengdu: Sichuan University Press, 2006, 78 [储伟. 催化剂工程. 成都: 四川大学出版社, 2006, 78]
- Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*: 1692
- Xu, H. Y.; Chu, W.; Ci, Z. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(7): 1042 [徐慧远, 储伟, 慈志敏. 物理化学学报, **2007**, *23*(7): 1042]
- Liu, C. J.; Yu, K. L.; Zhang, Y. P.; Zhu, X. L.; He, F.; Eliasson, B. *Appl. Catal. B*, **2004**, *47*: 95
- Tian, X. X.; Li, Z. H.; Wang, H. T.; He, F. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, **2004**, *20*(2): 97 [田树勋, 李振花, 王海涛, 何非. 化学反应工程与工艺, **2004**, *20*(2): 97]
- Zhang, Y.; Chu, W.; Cao, W. M.; Luo, C. R.; Wen, X. G.; Zhou, K. L. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **2000**, *20*(1): 137