

DBD 等离子体协同催化降解甲醛气体及光谱诊断研究

邢倩云, 李茹*, 杨鑫, 梁煜, 冯燕

(西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:采用介质阻挡放电(DBD)等离子体协同催化降解甲醛气体,考察了放电功率、初始质量浓度、气体流量对甲醛的降解效率、能量效率和生成的臭氧(O₃)质量浓度的影响。结果表明,在初始质量浓度为 41.12 mg/m³、气体体积流量为 0.7 L/min、放电功率为 30 W 的最佳反应条件下加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂后,甲醛的降解效率和反应器的能量效率分别高达 90.71% 和 0.052 g/(kW·h),O₃ 质量浓度下降至 121.957 mg/m³。

关键词:介质阻挡放电(DBD);甲醛气体;催化剂;等离子体诊断

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0120-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.023

DBD plasma co-catalytic degradation of formaldehyde gas and spectral diagnosis

XING Qian-yun, LI Ru*, YANG Xin, LIANG Yu, FENG Yan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Dielectric barrier discharge (DBD) plasma is used to co-catalyze the degradation of formaldehyde gas, and the effects of reaction conditions on the degradation efficiency of formaldehyde, the energy efficiency of reactor and the mass concentration of ozone formed are analyzed. The optimal reaction conditions are determined as follows: the initial concentration is 41.12 mg·m⁻³, the gas volume flow is 0.7 L·min⁻¹, and the discharge power is 30 W. Under these conditions and over Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst, the degradation efficiency of formaldehyde reaches as high as 90.71%, the energy efficiency of the reactor reaches 0.052 g·(kW·h)⁻¹, while the mass concentration of O₃ generated drops to 121.957 mg·m⁻³.

Key words: dielectric barrier discharge (DBD); formaldehyde gas; catalyst; plasma diagnosis

甲醛作为一种有毒挥发性有机物(VOCs),不仅对人体健康造成损害,而且对生态环境也造成破坏^[1-2]。近年来,非热等离子体(NTP)作为一种处理效果良好的现代空气污染控制技术受到广泛关注^[3],NTP是准中性环境中的气体,产生的高能电子与活性物种能够破坏大多数化学键或引发化学反应,将一些污染物转化为CO₂和H₂O^[4]。Jiang等^[5]发现低温等离子体对VOCs去除率高,但存在能量利用率低、副产物(CO、NO_x、O₃)产率高等问题^[6-7]。为了解决这些问题将NTP和催化剂结合进行改善成为研究热点^[8]。

Mn基催化剂以其优异的催化降解VOCs和破坏O₃的良好催化活性使其成为热门选择^[9]。单金属锰催化剂在煅烧过程中容易出现烧结团聚问题,将其负载在其他过渡金属氧化物(TiO₂、γ-Al₂O₃)

上可以改善此问题并提升催化活性^[10]。董冰岩等^[11]制备了Mn/TiO₂-分子筛催化剂与脉冲放电等离子体协同处理甲醛,锰氧化物和锰物种的可变电子结构和多价氧化态(Mn²⁺、Mn³⁺和Mn⁴⁺)能有效破坏O₃^[12],由于O₃可以在催化剂的锰基位点被吸收并分解,锰物种可以催化O₃分解并产生高活性氧物种。Ma等^[13]合成了一种氧化锰催化剂,在等离子体放电过程中臭氧破坏效率约为75%。Yao等^[14]报道,与单独的NTP体系相比,NTP-MnO_x/沸石体系显著增强了甲苯的降解,甲苯的转化率达到99%。

笔者利用DBD等离子体协同催化剂降解甲醛气体,添加Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃作为催化剂与仅NTP相比提高了甲醛降解效率、反应器的能量效率,降低了副产物O₃浓度。并通过等离子体发射光谱诊断与探究放电过程中活性粒子种类及作用。

收稿日期:2021-10-23;修回日期:2022-08-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11105102)

作者简介:邢倩云(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为低温等离子体降解VOCs,1285735217@qq.com;李茹(1972-),女,博士,教授,主要研究方向为大气污染控制技术,通讯联系人,13228016549,xjliru@163.com。

1 实验部分

1.1 实验仪器

南京苏曼的 CTP-2000K 型低温等离子体电源;双介质阻挡同轴式反应器;空气压缩机;TDGC3-1 型接触调压器;LZB-3WB 型转子流量计;ESJ120-4 型电子天平;HH-S6 型恒温水浴箱;85-2 型恒温磁力搅拌器;DZF-6210 型真空干燥箱;MF-4 型气体测试仪检定校准装置;722N 型可见分光光度计。

1.2 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂制备

1.2.1 TiO₂/γ-Al₂O₃ 溶胶-凝胶法

溶液 A:在室温下将 17 mL 钛酸四丁酯缓慢加入到 30 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 30 min。溶液 B:混合均匀 30 mL 无水乙醇、1.5 L 去离子水和 1 mL 冰乙酸。将溶液 B 在磁力搅拌下缓慢均匀滴加到溶液 A 中,得到均匀透明的 TiO₂ 溶胶。按照 1:1.5 的质量比均匀混合 TiO₂ 溶胶与活化的 γ-Al₂O₃ 并浸泡一段时间,干燥箱中 110℃ 烘干 5 h,马弗炉 500℃ 焙烧 3 h,得到 TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂。

1.2.2 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 浸渍法

将 Mn(NO₃)₂ 溶液按照 Mn:Ti 摩尔比为 5:100 的比例配成浸渍液,加入 TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂,浸渍 24 h,干燥箱 110℃ 烘干 5 h,500℃ 焙烧 3 h,冷却后制成 5% Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂。上述试剂均为分析纯。

1.2.3 催化剂表征

利用 Rigaku 生产 MiniFlex 600 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)测定催化剂的结构和物相,Cu 靶 Kα 辐射,扫描范围 2θ 为 10~80°。利用美国电热的 NICOLET 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对催化剂样品进行测定,KBr 压片制样,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

1.3 实验装置。

采用文献[15]中图 1S 描述的等离子体协同催化去除甲醛的实验装置。通过空气泵鼓吹纯甲醛溶液,利用转子流量计控制整体风速,在恒温水浴箱的缓冲瓶中稳定风速,与另一路由空气泵鼓吹的空气,在配气装置中混合均匀,以此控制反应气体的体积流量及初始浓度,再通过介质阻挡放电反应器(由南京苏曼等离子体科技有限公司研制)进行处理,通过等离子体电源和接触调压器控制反应电压和电流,在介质阻挡反应器前后进行采样,检测反应器处理前后的甲醛浓度。

1.4 等离子体催化性能评价

甲醛降解效率 η (%)、能量效率 ξ [g/(kW·h)]

为评价指标,其计算式如下:

$$\eta = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为甲醛的初始质量浓度,mg/m³; C_1 为降解后的甲醛质量浓度,mg/m³。

$$\omega = (P/Q) \times 60 \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$\xi = [(C_0 - \eta)/\omega] \times 3.6 \times 10^{-3} \quad (3)$$

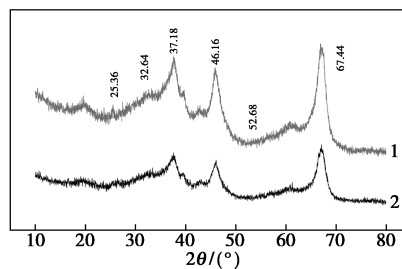
式中: ω 为 DBD 反应器能量密度,kJ/L; P 为 DBD 反应器放电功率,W; Q 为进入反应器的混合气体体积流量,L/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

2.1.1 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 XRD 分析

DBD 等离子体放电前后 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,放电前后,催化剂的 XRD 谱图的出峰位置未发生变化。有锐钛矿型 TiO₂ 特征峰(2θ=25.36°;PDF 21-1272)和 Al₂O₃ 特征峰(2θ 为 37.18、46.16、67.44°;PDF 04-0880、PDF 72-1983),Mn 在催化剂中的形态主要是 MnO₂,未检测 MnO₂ 明显特征峰(2θ 为 32.64、52.68°;PDF 72-1982),说明该物种高度分散在 TiO₂/γ-Al₂O₃ 载体表面或是由于物质负载含量较少在 XRD 谱图中未见明显峰,放电前后 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的晶型并无明显变化。



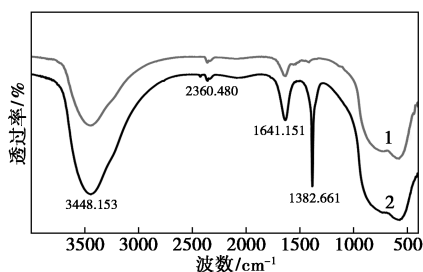
1—放电前;2—放电后

图 1 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂放电反应前后的 XRD 谱图

2.1.2 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 的 FT-IR 分析

Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 DBD 等离子体放电反应前后的 FT-IR 图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,放电前,Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 1 384.661、1 641.151、2 360.48、3 448.153 cm⁻¹ 附近出现特征峰,其中 1 384.661 cm⁻¹ 为 H—O—H 的弯曲振动峰,1 641.151 cm⁻¹ 为 CO₂ 吸收峰,3 448.153 cm⁻¹ 为—OH(羟基)键的伸缩振动峰;放电后,Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 1 641.151 cm⁻¹ 附近 CO₂ 吸收峰增强,这是由于催化剂的高选择

性,增加了产物中 CO_2 的含量^[16];在 $1\ 384.661\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰的峰型变得尖锐,说明放电后的催化剂中含有大量的羟基和水。



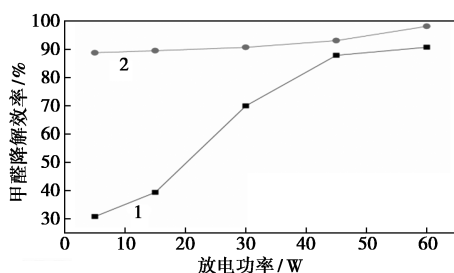
1—放电前;2—放电后

图 2 $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂放电反应前后的 FT-IR 谱图

2.2 放电功率的影响

2.2.1 放电功率对甲醛降解效率的影响

放电功率对甲醛降解效率的影响如图 3 所示。



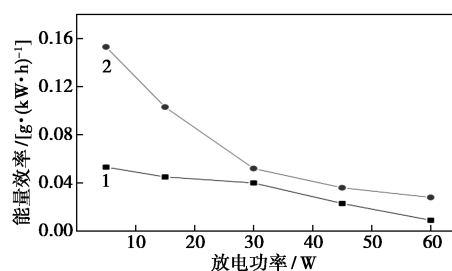
1—无催化剂;2— $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

图 3 放电功率对甲醛降解效率的影响

由图 3 可知,甲醛初始质量浓度为 $41.12\ \text{mg}/\text{m}^3$ 、气体流量为 $0.7\ \text{L}/\text{min}$ 时,等离子体放电空间加入 $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后,随着放电功率的逐渐增加,甲醛的降解效率逐渐增加且基本保持在 85% 以上,在放电功率为 $30\ \text{W}$ 时,甲醛降解效率由 69.95% 上升到 90.71%,加入催化剂后降解效率提高了 29.68%。 $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂良好的吸附性使甲醛分子吸附在催化剂表面,延长在放电区间中停留时间并进行反应;将 O_3 吸附在表面并转化为 O^{2-} 、 O_2^{2-} 离子,这些离子与活性粒子碰撞生成 O 、 OH 自由基,促进甲醛的降解^[17-18]; TiO_2 能够利用等离子体放电过程中产生的蓝紫光产生电子空穴 ($e^- - h^+$),能够与吸附在催化剂表面的 O_2 、 O_3 和 H_2O 发生氧化还原反应生成 O^{3-} 、 O^{2-} 等活性物质降解甲醛,进而促进甲醛的降解。

2.2.2 放电功率对能量效率的影响

放电功率对能量效率的影响如图 4 所示。



1—无催化剂;2— $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

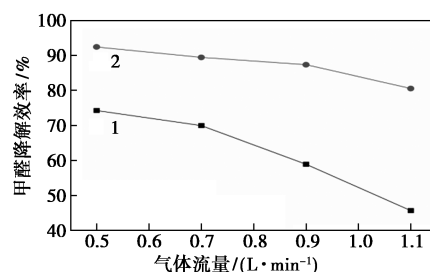
图 4 放电功率对能量效率的影响

由图 4 可知,能量效率随放电功率的增加而逐渐下降,能量效率从 $0.053\ \text{g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 降低到 $0.009\ \text{g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$,加入催化剂的变化趋势与未加入催化剂一致,能量效率从 $0.153\ \text{g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 降低至 $0.028\ \text{g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 。 $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的加入激活了大量的活性粒子,促进了甲醛分子与活性粒子的碰撞;另一方面, $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的吸附作用延长了甲醛分子在反应器中的停留时间,增加了甲醛分子与活性粒子的碰撞概率,提高能量效率。

2.3 气体流量的影响

2.3.1 气体流量对甲醛降解效率的影响

气体流量对甲醛降解效率的影响如图 5 所示。



1—无催化剂;2— $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

图 5 气体流量对甲醛降解效率的影响

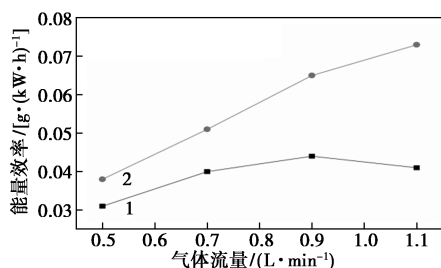
由图 5 可知,在放电功率为 $30\ \text{W}$ 、初始质量浓度为 $41.12\ \text{mg}/\text{m}^3$ 条件下,加入催化剂前后,甲醛降解效率随气体流量的增加逐渐降低。气体体积流量由 $0.5\ \text{L}/\text{min}$ 上升到 $1.1\ \text{L}/\text{min}$,无催化剂时,甲醛的降解效率由 74.23% 下降到 45.67%;加入 $\text{Mn-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后,甲醛降解效率由 92.39% 下降到 80.51%。

在一定放电功率下,反应产生的高能粒子数量一定,气体体积流量增大,在反应器中的停留时间变短,与高能粒子碰撞的几率减小,降解效率呈下降趋势。催化剂的加入有效提高了甲醛的降解效率,这是由于催化剂的吸附作用使得甲醛分子能够吸附在

催化剂的表面,提高了甲醛分子与高能电子的碰撞机会,进而更好的使甲醛发生降解。

2.3.2 气体体积流量对能量效率的影响

气体体积流量对能量效率的影响如图6所示。



1—无催化剂;2—Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂

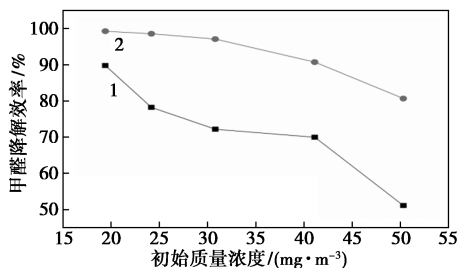
图6 气体体积流量对能量效率的影响

由图6可知,在放电功率为30 W、初始质量浓度为41.12 mg/m³的条件下,Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃催化剂加入到DBD等离子体降解甲醛气体的体系中,反应器的能量效率得到提高。气体流量从0.5 L/min上升到1.1 L/min,反应器的能量效率从0.038 g/(kW·h)增加到0.073 g/(kW·h);相比于无催化剂时,在气体体积流量为0.7 L/min时,能量效率上升了27.5%,在无催化剂时,反应器的能量效率逐渐升高,在气体流量为0.9 L/min时开始下降,说明气体流量并不是越高越好。加入Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃催化剂后,反应器的能量效率逐渐上升并趋于稳定,增加气体体积流量,单位时间内更多的甲醛分子进入反应器中,更多的能量参与甲醛降解反应,使得反应器能量效率增加,表明加入催化剂能够增加反应器处理的体积流量。

2.4 初始质量浓度的影响

2.4.1 初始质量浓度对甲醛降解效率的影响

初始质量浓度对甲醛降解效率的影响如图7所示。



1—无催化剂;2—Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂

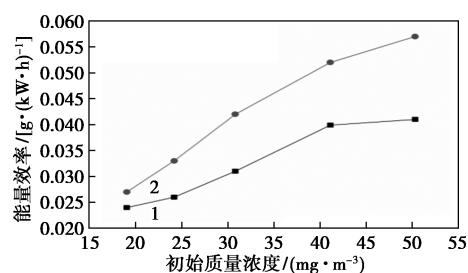
图7 初始质量浓度对甲醛降解效率的影响

由图7可知,在放电功率为30 W、气体流量为0.7 L/min时,甲醛气体初始质量浓度分别为

19.04、24.18、30.81、41.12 mg/m³和50.32 mg/m³的条件下,随着初始质量浓度的增加,甲醛的降解效率逐渐降低。但在反应器中加入催化剂后,甲醛的降解效率相比于未加入催化剂得到了提高,在初始质量浓度为41.12 mg/m³时,加入催化剂使得甲醛的降解效率由69.95%上升到90.71%。这是由于催化剂的吸附作用使反应器中单位体积的甲醛分子数增多,与高能电子碰撞的几率增多,从而提高了降解率。同时,催化剂中Mn离子的加入能增加反应器中的活性粒子,促进甲醛分子的降解。

2.4.2 初始质量浓度对能量效率的影响

初始质量浓度对能量效率的影响如图8所示



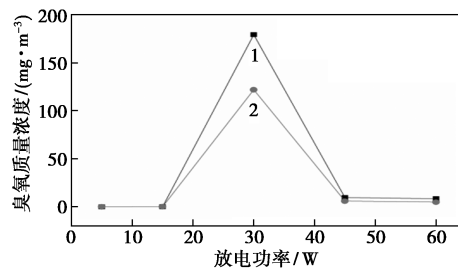
1—无催化剂;2—Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂

图8 初始质量浓度对能量效率的影响

由图8可知,能量效率随初始质量浓度的增加而逐渐增加。加入催化剂后,反应器的能量效率有所增加。未加入催化剂的反应器的能量效率从0.024 g/(kW·h)上升到0.041 g/(kW·h);加入催化剂后能量效率从0.027 g/(kW·h)增加到0.057 g/(kW·h),能量效率得到明显提升。这是由于催化剂的吸附性使甲醛分子在反应器中的停留时间增多,在一定条件下产生的能量能更多地作用于甲醛分子上,降解效率和反应器的能量效率均得到提高。

2.5 臭氧的生成

由于等离子体放电过程中会产生副产物O₃,空气中O₃的质量浓度过多会影响人类的身体健康。反应器中加入催化剂前后放电功率对臭氧质量浓度的影响如图9所示。



1—无催化剂;2—Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂

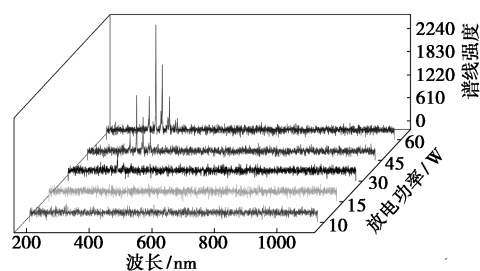
图9 放电功率对臭氧质量浓度的影响

由图 9 可知,在反应器中加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂后,反应器的放电功率对臭氧质量浓度的影响与未加入催化剂时的规律基本一致,但整体臭氧生成质量浓度得到降低。放电功率为 30 W,臭氧质量浓度由 179.318 mg/m³ 下降到 121.957 mg/m³,下降了约 32%,表明在 DBD 反应器中加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂有利于降低副产物 O₃ 的质量浓度。O₃ 在催化剂上的分解作用使 O₃ 分子转化为更多的·O、O₂⁻ 和 O₃⁻ 等活性粒子,这些活性粒子与甲醛分子在反应器中相互碰撞,促进甲醛的降解^[19]。

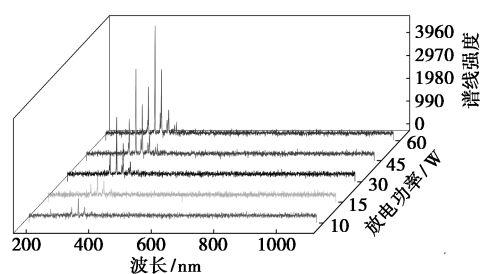
3 等离子体发射光谱分析

3.1 等离子体特征谱线强度分析

DBD 等离子体降解甲醛气体过程中,反应腔内会产生蓝紫色的光,利用光谱仪对加入催化剂前后放电产生的光谱进行分析,结果如图 10 所示。



(a) 未加入催化剂



(b) 加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂

图 10 等离子体发射光谱图

由图 10 可知,气体体积流量为 0.7 L/min、初始质量浓度为 41.12 mg/m³ 时,在反应器中加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂前后在同一放电功率下的等离子体光谱特征谱线位置基本不变,主要集中在 300~420 nm。发射光谱相对强度均随放电功率的增加而增强,这是因为放电功率的增加使得反应器中的能量增多,提供了电子发生能级间跃迁所需要的能量,处于激发态的原子数目增多导致各谱线的相对强度增加^[20]。加入催化剂降低了反应活化能,发射光谱强度较未添加催化剂有所提升。

3.2 等离子体特征谱线的标定

将放电功率为 60 W、初始质量浓度为 41.12 mg/m³、气体体积流量为 0.7 L/min⁻¹ 的 300~420 nm 波段孤立且强度较大的等离子体特征谱线波长进行标定,结果如图 11 所示。

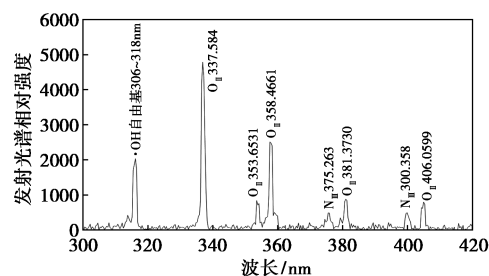


图 11 加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂发射光谱特征谱图

根据 NIST 美国国家标准技术研究院的标准谱线数据库标定,由图 11 中可以看出,加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂时部分谱线主要为 O_{II} 谱线(337.584、353.653 1、358.466 1、381.373 0、406.059 9 nm)、N_{III} 谱线(375.263 0、400.358 0 nm)、OH 自由基(306~318 nm,其中 316.137 0 nm 为主要谱线)。而在反应器中加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂前后,等离子体活性粒子的出峰位置并无明显改变,主要由可见光的 O_{II} 谱线和 N_{III} 谱线以及紫外光的 O_{II} 谱线和 OH 自由基组成^[21]。

4 结论

(1) 在初始质量浓度为 41.12 mg/m³、气体体积流量为 0.7 L/min、放电功率为 30 W 的最佳处理条件下,在反应器中加入 Mn-TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂后,甲醛的降解效率和能量效率比仅等离子体系统分别提高了 29.6% 和 30.0%,臭氧质量浓度下降了 32.3%。

(2) XRD 分析结果表明,DBD 等离子体放电前后催化剂的晶型没有发生改变;FT-IR 结果表明,反应生成了大量的 H₂O、CO₂。由此可见,催化剂降低了反应所需的活化能,促进甲醛分子降解。

(3) 介质阻挡放电发射光谱主要由 O_{II} 谱线、N_{III} 谱线和 OH 自由基组成。随着放电功率的增大,其发射光谱强度也增强;对等离子体降解甲醛分子起主要作用的是 O 活性粒子和 OH 自由基。加入催化剂能够提高活性粒子的能量,等离子体的发射光谱特征谱线的相对强度增强。

参考文献

- [1] Huang M, Li Y, Li M, *et al.* Active site directed tandem catalysis on single platinum nanoparticles for efficient and stable oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(7): 3610–3619.
- [2] Wang W, Wang H, Zhu T, *et al.* Removal of gas phase low-concentration toluene over Mn, Ag and Ce modified HZSM-5 catalysts by periodical operation of adsorption and non-thermal plasma regeneration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292(15): 70–78.
- [3] Xiao Z A, Br A, Yx A, *et al.* Catalytic oxidation of toluene in air using manganese incorporated catalyst by non-thermal plasma system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 257: 117973.
- [4] Najafpoor A A, Jonidi Ja Fa Ri A, Hosseinzadeh A, *et al.* Optimization of non-thermal plasma efficiency in the simultaneous elimination of benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene from polluted airstreams using response surface methodology [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(1): 233–241.
- [5] Jiang N, Lu N, Shang K, *et al.* Innovative approach for benzene degradation using hybrid surface/packed-bed discharge [J]. *Plasma Environ Sci Technol*, 2013, 47(17): 9898–9903.
- [6] Roland U, Holzer F, Kopinke F D. Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma [J]. *Catalysis Today*, 2002, 73(3–4): 315–323.
- [7] Zhu R, Mao Y, Jiang L, *et al.* Performance of chlorobenzene removal in a nonthermal plasma catalysis reactor and evaluation of its by-products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 463–471.
- [8] Sudhakaran M S P, Trinh H Q, Karupiah J, *et al.* Plasma catalytic removal of p-xylene from air stream using γ -Al₂O₃ supported manganese catalyst [J]. *Topics in Catalysis*, 2017, 60(12/14): 944–954.
- [9] Li Y, Fan Z, Shi J, *et al.* Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO₂ catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2015, 241: 251–258.
- [10] 赵亚飞, 叶凯, 庄焯, 等. 锰基催化剂协同等离子降解 VOCs 研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(S2): 180–189.
- [11] 董冰岩, 施志勇, 何俊文, 等. 脉冲放电等离子体协同 Mn/TiO₂-分子筛, Fe/TiO₂-分子筛, Cu/TiO₂-分子筛催化剂降解甲醛 [J]. *化工进展*, 2015, (9): 3337–3344.
- [12] Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone [J]. *Appl Catal*, 1993, 97: 17–22.
- [13] Wang C, Ma J, Liu F, *et al.* The effects of Mn²⁺ precursors on the structure and ozone decomposition activity of cryptomelane-type manganese oxide (OMS-2) catalysts [J]. *Phys Chem C*, 2015, 119: 23119–23126.
- [14] Yao X, Zhang J, Liang X, *et al.* Plasma-catalytic removal of toluene over the supported manganese oxides in DBD reactor: Effect of the structure of zeolites support [J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 922–930.
- [15] 张琪, 李茹, 李秋怡, 等. 介质阻挡放电等离子体降解甲苯废气 [J]. *西安工程大学学报*, 2018, 32(1): 62–66.
- [16] 董冰岩, 甘青青, 孙宇, 等. 高压脉冲放电协同复合型催化剂去除甲醛的实验 [J]. *电工技术学报*, 2017, 32(8): 108–113.
- [17] 赵德志, 丁天英, 李小松, 等. 室温 MnO_x 上 O₃ 氧化脱除空气中甲醛 [J]. *催化学报*, 2012, 33(3): 396–401.
- [18] Kim H H, Ogata A, Futamura S, *et al.* Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2015, 38(8): 1292–1300.
- [19] Chen J H, Davidson J H. Ozone production in the positive DC corona discharge: Model and comparison to experiments [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 22(4): 495–522.
- [20] 宋志杰, 徐浩军, 魏小龙, 等. 低压氩气电感耦合等离子体特性分析及光谱诊断 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(4): 1242–1246.
- [21] Sun M, Wu Y, Li J, *et al.* Diagnosis of OH radical by optical emission spectroscopy in atmospheric pressure unsaturated humid air corona discharge and its implication to desulfurization of flue gas [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2005, 25(1): 31–40. ■
- [22] 宋志杰, 徐浩军, 魏小龙, 等. 低压氩气电感耦合等离子体特性分析及光谱诊断 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(4): 1242–1246.
- [23] Sun M, Wu Y, Li J, *et al.* Diagnosis of OH radical by optical emission spectroscopy in atmospheric pressure unsaturated humid air corona discharge and its implication to desulfurization of flue gas [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2005, 25(1): 31–40. ■
- [24] Santos S, Boaventura R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4: 1473–1483.
- [25] 齐璠静, 李一兵, 王彦斌, 等. H₂O₂ 强化 g-C₃N₄ 可见光电催化降解亚甲基蓝的研究 [J]. *中国科学: 化学*, 2017, 47(3): 376–382.
- [26] Zhou F, Yan C, Liang T, *et al.* Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO₂ nanocomposites: Optimization of physicochemical parameters and kinetics studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 183: 231–239.
- [27] 孟佳意, 文剑平, 陈亦力, 等. g-C₃N₄-BiWO₆/沸石复合光催化材料的制备及氨氮降解研究 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(8): 43–47, 53.
- [28] Liu B, Zhao X. Photocatalytic mechanism of TiO₂-CeO₂ films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light [J]. *Surface Science*, 2005, 595: 203–211.
- [29] 吴思展. 类石墨氮化碳 (g-C₃N₄) 的合成、加工处理、修饰及其光催化性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [30] 刘蕊蕊. 海泡石负载与晶面调控纳米 TiO₂ 及其光催化性能研究 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2019. ■

(上接第 119 页)