谢贝嘉,李济吾,唐秀娟.低温等离子体场中多元金属催化剂降解异丙醇的特性与机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4365-4376.
XIE Bei-jia, LI Ji-wu, TANG Xiu-juan. Mechanism and degradation behavior of isopropanol by non-thermal plasma synergized with multi-metal catalysts [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4365-4376.

# 低温等离子体场中多元金属催化剂降解异丙醇的特性与机理

谢贝嘉,李济吾*,唐秀娟** (浙江工商大学环境科学与工程学院,浙江 杭州 310018)

**摘要**：采用浸渍法制备 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$、Mn-Ce-Co/$TiO_2$ 和 Mn-Ce-Cu/$TiO_2$ 为多元金属催化剂,通过 BET、XPS、$O_2$-TPD、FT-IR、SEM-EDS 和 XRD 对反应前后的 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 进行表征,研究其在低温放电等离子体(NTP)场中催化剂体对异丙醇的催化降解性能,并分析初始浓度、气量、氧气含量及催化剂含水量等条件对降解效率的影响.应用气相色谱-质谱(GC-MS)对降解过程中产生的有机副产物进行检测,探讨 NTP 场中协同催化降解机理.结果表明, NTP 协同多元催化剂的降解效率相较于单独 NTP 降解,提高 54%以上,达 90.22%,$CO_2$ 选择性也提高约 34%,达 63.97%.在协同催化反应中,降解效率与初始浓度、气量和催化剂含水量呈负相关,与电压呈正相关,同时可以有效地抑制 $O_3$ 等副产物的产生.NTP 协同催化氧化异丙醇的降解路径可能涵盖多个机制:如单独 NTP 条件下的少量矿化、中间氧化阶段以及深度氧化还原过程.

**关键词**：异丙醇；多元催化剂；低温等离子体；协同催化
**中图分类号**：X701 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4365-12

**Mechanism and degradation behavior of isopropanol by non-thermal plasma synergized with multi-metal catalysts.** XIE Bei-jia, LI Ji-wu*, TANG Xiu-juan** (School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4365~4376

**Abstract**：Multi-metal catalysts Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$, Mn-Ce-Co/$TiO_2$, and Mn-Ce-Cu/$TiO_2$ were synthesized via the impregnation method. Among them, Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ was characterized before and after the reaction using BET, XPS, $O_2$-TPD, FT-IR, SEM-EDS, and XRD techniques. The catalytic performance of the catalysts for isopropanol degradation in a non-thermal plasma (NTP) synergistic system was investigated. The effects of initial concentration, gas flow rate, oxygen content, and catalyst water content on degradation efficiency were systematically analyzed. Organic byproducts generated during the degradation process were detected using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the degradation mechanism under NTP conditions was explored. The results indicated that the NTP-assisted multi-metal catalyst system exhibited over 54% improvement in degradation efficiency compared to NTP alone, achieving a removal rate of 90.22%. $CO_2$ selectivity also increased by approximately 34%, reaching 63.97%. In the synergistic system, degradation efficiency was negatively correlated with initial concentration, gas flow rate, and catalyst water content, while it was positively correlated with voltage. Moreover, the formation of byproducts such as $O_3$was effectively suppressed. The degradation path of isopropyl alcohol may involve multiple aspects, including direct oxidation mineralization under the guidance of NTP, intermediate oxidation process, and deep redox reactions.

**Key words**：isopropanol；multi-metal catalyst；non-thermal plasma；synergistic catalysis

挥发性有机化合物(VOCs)是臭氧污染等的主要前驱物,对人类和环境有害[1].随着高科技产业的快速发展,我国已成为全球半导体生产的重要基地[2].在半导体生产、印刷、涂料等行业中,异丙醇作为溶剂和反应物被广泛使用[3].它是一种常见的VOCs,对眼睛和呼吸道有刺激作用[4].目前,异丙醇废气的治理方法主要包括吸收法[5]、燃烧法[6-7]、光催化[8]和低温等离子体技术[9].但常用的燃烧催化消除主要依赖于高成本的 Au 基催化剂和尖晶石等金属氧化物[10],存在着能耗高、成本大等缺点[11].单独使用 NTP 降解 VOCs 时,能耗高、选择性差、副产物多等问题会限制其应用[12].将低温等离子体技术与催化剂相结合,能够扩大等离子体放电面积、改善活性离子的分布、增强电场强度,进而促进催化剂的催化活性、提高选择性和稳定性[13],最终使得 VOCs 矿化量增加,减少不良副产物的形成[14-16].尽管催化剂的加入可以提升降解效果,但仍存在催化剂选择性差、能效不足等问题,因此选择合适的催化剂至关重要.

**收稿日期**：2025-01-02
**基金项目**：浙江省基础公益研究计划项目(LGF22E08001)
* 责任作者, 教授, lijw258@sina.com; ** 讲师, 1tangxiujuan@163.com

Mn、Ce、Co 及 Cu 等金属氧化物因其优异的催化性能和低成本等特点,常被用作 NTP 催化体系中的关键催化材料[17].其中,锰氧化物被广泛认为是一类高效催化剂[5],Mn 基催化剂凭借其丰富的氧化态和配位数,可在反应过程中引发协同作用,增强氧物种的活性,进而促进臭氧分解[18-20].此外,通过引入其他金属氧化物进行掺杂改性,有望进一步提升 Mn 基催化剂的整体活性与稳定性[21].Ce 的氧化物能促进活性组分在载体表面的分散,提高载体的热稳定性[22],如将 Ce 引入由 Co、Mn 等金属氧化物构成的双金属催化剂中,有助于优化其催化性能制成的二元催化剂上可改善其催化性能[23].Ma 等人[24]指出 Ce 掺杂可显著提高氧化锰中 $Mn^{3+}$的含量,从而促进 $O_3$ 分解. Skarma 等人[22]进一步证实,在 $CuO-CeO_2$ 催化体系中,两者的协同作用能够增强催化剂表面氧化性,有助于中间产物(如丙酮)的有效去除.此外,氧化钴具有高催化活性,已被广泛应用于 VOCs 的氧化处理[25].其中钴锰氧化物不仅具有良好的催化性能,还兼具优异的电化学性能和快速的电荷相应能力[26],适合在低温等离子体系统中协同作用.这些研究表明,NTP 与多元催化剂之间存在良好的协同效应,该协同效应不仅能显著提升对目标污染物的降解效率,还能有效抑制副产物的生成,从而优化整体反应性能.

本文选择 Mn、Cu、Co 和 Ce 4 种价格较为低廉的金属为活性组分,$TiO_2$ 作为载体,制备多种新型多元金属催化剂在 NTP 场中降解异丙醇.通过系统研究催化剂协同 NTP 对异丙醇的降解性能及影响因素规律,深入探讨其反应机理.

## 1 材料与方法

### 1.1 催化剂制备与表征

实验用到的 3 种多元金属催化剂均用等体积浸渍法制备.以制备 $Mn-Cu-Co-Ce/TiO_2$ 催化剂为例,具体步骤如下:量取一定量的硝酸锰溶液,称取一定量的硝酸铈、硝酸钴、硝酸铜,将上述 4 种材料用去离子水作为溶剂配置得 100mL、0.2mol/L 的硝酸盐溶液;将制备所得的四种硝酸盐溶液各取 10mL 进行混合,将混合后的 40mL 溶液进行超声搅拌 30min 处理;称取一定量的 10~25nm 的 $TiO_2$ 粉末,在 105℃下烘干 2h;将烘干后的 $TiO_2$ 粉末缓慢地边搅拌边加入到超声搅拌后的混合溶液中,至使其充分浸润并形成凝胶状固体,接着将混合物置于超净台阴干 24h;将得到的阴干后的凝胶状固体置于 120℃的烘箱中烘干 2h;将烘干后的块状物质放入马弗炉中,在 350℃下煅烧 4h;最后,将经过马弗炉煅烧处理的催化剂取出放入研钵中进行碾磨,并通过标准筛,得到粒径为 80 目的催化剂样品.同理制得其余两种多元金属催化剂.

采用 Micromeritics ASAP 2460 对参与协同降解异丙醇反应前后的 $Mn-Cu-Co-Ce/TiO_2$ 催化剂进行比表面积和孔隙结构的分析测定;利用蔡司 Sigma 300 扫描镜观察反应前后催化剂表面形貌特征;使用 Rigaku Smart Lab SE X 射线衍射仪,进行 XRD 表征,获取催化剂表面晶状体的构型信息;使用 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5 仪器对反应前后催化剂进行 FT-IR 表征,对表面官能团进行检测分析;使用 Thermo Scientific K-Alpha 仪器对反应前的三种催化剂,以及参加协同降解异丙醇反应前后的 $Mn-Cu-Co-Ce/TiO_2$ 催化剂,共四组样品,进行 XPS 表征,分析催化剂表面的化学性质及组分.

### 1.2 实验装置

协同催化降解实验系统如图 1 所示.它由气源系统、反应系统和检测分析检测系统组成.气源系统由钢瓶 $N_2$、钢瓶 $O_2$、质量流量计、气体混合器、恒温水浴锅、鼓泡瓶和气路等组建,主要用于产生不同浓度的废气.在进行等离子体协同催化剂降解异丙醇实验时,钢瓶气体中的 $N_2$ 和 $O_2$ 按一定比例经气体混合器后被导入反应器,以模拟实际空气.另一路 $N_2$ 则被引入装有异丙醇的鼓泡瓶中用于产生异丙醇废气.随后,两路气体在气体混合器内充分混合,进入反应器.通过精确调节质量流量计,可以有效控制废气的初始浓度,以满足实验需求.

反应系统的核心组件为一个自制的等离子体反应器和 JDF-I 型号的高压电源.反应器整体由一个 2mm 厚的 6061 铝合金板制成的长方体型遮挡物保护,以提供良好实验环境,减少误差.等离子体反应器由一根长度为 250mm,内径为 25mm,壁厚为 3mm 的石英管构成,中心电极选用 M2 芯棒,管体两端设有进出气接口,并通过聚四氟乙烯垫片与密封圈加以固定.反应器下端为进气口,上端为出气口,内部安装一个直径为 20mm 的小孔板,其上方放置一个由

铜网制成的支撑结构用于放置催化剂.孔板下部铺设适量石英棉防止催化剂脱落.系统配备一台输入电压为 220V,输出电压为 0~60kV 的高压电源,通过旋转电压上的条节按钮可以方便地实现输出电压的升降,从而满足实验要求.检测分析系统包括气体浓度检测系统和副产物分析检测系统.GC1690 型气相色谱仪对降解前后目标污染物的浓度以及 $CO_2$ 产生量进行定量分析.副产物分析则借助便携式副产物分析仪对反应过程中产生的 $O_3$ 和 $NO_x$ 进行实时监测.通过 $CH_2Cl_2$ 对尾气进行采用收集,并利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS 8890-5977B)对降解过程中的中间产物进行分析检测分析.

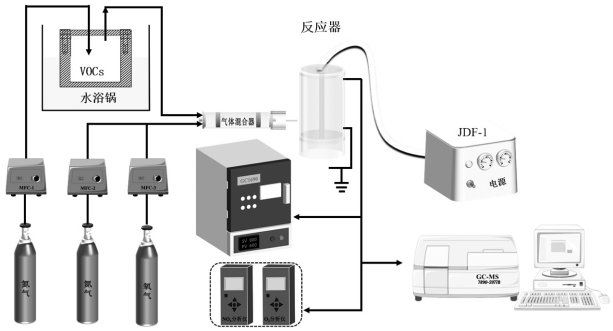



图 1　实验系统

Fig.1　Experimental setup

### 1.3　协同催化影响因素与降解机理实验

实验系统地探讨了在 NTP 场中协同 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 催化剂在多种操作参数下对目标污染物降解性能的影响,考察因素包括催化剂种类、放电电压、初始浓度、气体流量、氧气含量、催化剂湿度以及混合气体.在催化剂筛选实验中,将 3 种催化剂分别取 500mg,控制气体流量为 200mL/min,污染物初始浓度为 200mg/$m^3$,施加电压为 24~32kV,依据异丙醇降解效率来优选催化剂.在放电电压影响实验中,称取 500mg 的 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 催化剂,控制其他条件不变,通过条件电压在 24~32kV 之间变化,监测并分析异丙醇的降解效率与 $CO_2$ 选择性.初始浓度影响实验:设置异丙醇浓度为 200~500mg/$m^3$,实验温度为 25℃,气量固定为 200mL/min,含氧量控制在 20%,称取 500mg 干燥的 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 催化剂进行实验,施加电压 26kV 和 32kV.气体流量影响实验条件:设定气体流量为 200~500mL/min,浓度保持在 200mg/$m^3$,其他实验条件与初始浓度实验相一致.氧气含量影响实验:设定氧气含量为 5%~25%,初始浓度 200mg/$m^3$,其余条件与初始浓度实验条件一致.催化剂含水量影响实验:设定催化剂含水量为 0%~8%,初始浓度 200mg/$m^3$, 其余条件与初始浓度实验条件一致.称取 500mg 充分干燥(于 120℃烘干 1h)的 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 催化剂于反应器内部铜网上,根据预设含水量,通过移液枪向催化剂滴加计算质量分数所需的去离子水量(8%含水量时对应 43.5μL 水)[27],均匀滴落在催化剂表面,并使用玻璃棒充分混合搅拌.将湿润后的催化剂在封闭反应器中静置 0.5h 保证其混合充分.混合气体的影响条件:鼓泡瓶内混合物异丙醇和乙酸丙酯按等体积混合,施加电压为 24~32kV,异丙醇初始浓度为 200mg/$m^3$,其余条件与初始浓度实验条件一致.

降解机理实验中测试对象为 Mn-Ce-Co-Cu/$TiO_2$ 协同 NTP 催化降解异丙醇以及单独 NTP 条件下降解异丙醇的尾气.异丙醇初始浓度为 200mg/$m^3$, 施加电压为 32kV, 其余条件与初始浓度实验条件一致.尾气排出后均由二氯甲烷收集并过滤尾气,利用 GC-MS 测定分析降解物.同时,对反应前后的催化剂进行 BET、SEM-EDS、XPS 等多种表征,为其降解机理的分析打下基础.

### 1.4　分析方法

公式(1)为目标污染物降解效率的计算公式:

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \tag{1}$$

式中:$\eta$ 为降解效率,$C_{\text{in}}$、$C_{\text{out}}$ 分别为反应前、反应后异丙醇的浓度,mg/$m^3$.

公式(2)为 $CO_2$ 选择性计算公式:

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{(C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) \times n} \times 100\% \tag{2}$$

式中:$S_{CO_2}$ 为 $CO_2$ 的选择性;$C_{CO_2}$ 代表降解后的 $CO_2$ 浓度;mg/$m^3$.$n$ 表示目标污染物的含碳个数.

## 2　结果与讨论

### 2.1　催化剂表征分析

**2.1.1　BET 分析**　表 1 展示了在 NTP 场中协同催化剂降解异丙醇反应前后 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 催化剂的 BET 表征结果.从数据中可以看出,反应前催化剂的比表面积超过 70$m^2$/g,为 NTP 催化反应提供了丰富的反应界面和充足的活性位点,有助于增强高

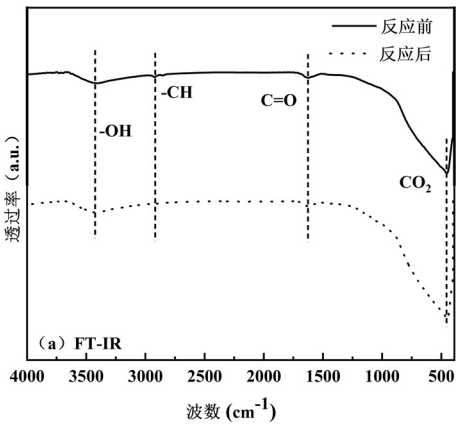
能活性粒子在催化剂表面的富集与作用,从而促进异丙醇的吸附与催化反应.反应后催化剂比表面积略微下降,可能是在反应过程中发生了轻微团聚,或者表面污染.也可能是因为反应过程中产生的气溶胶和活性氧物种使催化剂表面褶皱或孔道填充,导致其比表面积减小.反应后,孔容及孔径有所减少,推测可能是由于反应过程中产生的副产物或气溶胶进入孔道,并在其表面或内部累积导致部分孔道被堵塞;也可能是在反应过程中金属离子进入微孔并堵塞其内部结构[28].

**表 1 反应前后 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 的 BET 结果**

Table 1 BET results of Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ before and after the reaction

| 催化剂 | BET($m^2$/g) | 孔容($cm^3$/g) | 孔径(nm) |
|---|---|---|---|
| 反应前 | 72.424 | 0.3839 | 21.2053 |
| 反应后 | 69.717 | 0.3363 | 19.3006 |

2.1.2 FT−IR 分析 图 2(a)呈现了 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$催化剂在NTP场中协同催化反应前后的FT−IR特征.图中可知,位于 3500~3200$cm^{-1}$ 间的特征峰,反应前后有明显的吸收带,归因于−OH 的伸缩振动[29],表明催化剂表面−OH 在反应中起着重要作用[30].在NTP 作用下,活性羟基(·OH)参与异丙醇降解,生成含氧化合物.在 2900$cm^{-1}$ 处属于−CH 键的拉伸振动峰,异丙醇分子中有显著的 C−H 键振动特征,反应后特征峰强度减弱表明异丙醇在反应中被有效分解.反应前后 C=O 键的伸缩振动峰出现在 1625$cm^{-1}$ 波数附近,反应后 C=O 吸收峰增强,可能与异丙醇氧化生成的羧基化合物有关.而反应前后在 453.83$cm^{-1}$ 和 450.55$cm^{-1}$ 附近的特征峰因为反应后峰明显增强,推测是 $CO_2$[22].



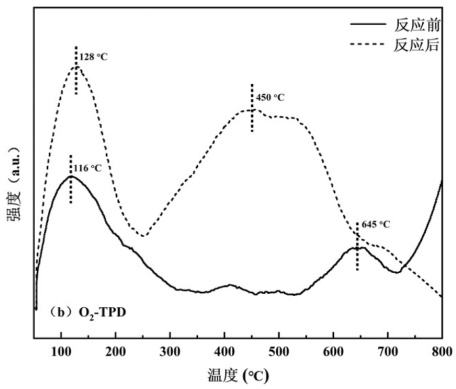




图 2 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 反应前后表征图

Fig.2 Diagram of Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ before and after the reaction (a)FT−IR (b)$O_2$−TPD

2.1.3 $O_2$−TPD 分析 其通常用于表征催化氧化还原性能,表征采用 TCD 来检测脱出气体.如图 2(b)所示在低温区域(100~400℃),反应后催化剂的低温氧物种脱附峰位置由 116℃上移至 128℃,同时峰强显著增强.这表明反应前催化剂上的表面吸附氧更易脱附来参与氧化反应,这类活性氧物质会与异丙醇反应生成中间产物,为初级降解提供关键氧源[31-32].在 400~700°C 范围内,反应后脱附峰由 645°C 移至 450°C.这一变化反映出反应过程中表面生成了新的中等结合强度的氧物种,可能与氧空位的生成及 Mn、Co、Ce 等活性金属氧化物的氧化还原循环有关[33].在 450°C 处脱附峰的增强与图 14 中的 GC 谱图副产物的种类减少相对应,进一步验证了表面释放的活性氧参与了异丙醇的深度氧化过程.同时,该现象也排除了该脱附峰信号为表面吸附水或羟基脱附所致的可能性.反应前催化剂在 645°C 处出现的高温脱附峰,表明催化剂中富含强结合的晶格氧,氧迁移能力强,反应后氧空位减少,晶格氧迁移能力降低,催化剂逐渐失活而导致氧化还原循环变慢[34].

2.1.4 XPS 分析 图 3 呈现了 3 种催化剂的全谱图和 O1s 元素谱图,表 2 则汇总了 3 种催化剂的 O1s 分析结果.从图 3 可以观察到,催化剂中 Mn、Cu、Co、Ce 4 种元素在全谱图中均由明显的特征峰,表明各金属元素成功掺杂并均匀分布于催化剂表面.O1s 光谱可进一步拟合为 2 个特征峰,分别代表吸附氧($O_{ads}$)和晶格氧($O_{latt}$).$O_{ads}$ 作为一种活性氧物种,相较于 $O_{latt}$ 更加活跃,它位于催化剂表面,更容易与反应物发生相互作用.这种高反应性使得 $O_{ads}$ 能够提供反应所需的氧气从而促进催化反应的进

行[35].NTP 产生的高能粒子能够与之碰撞,将其激发到高能态,从而加速氧化过程.此外,$O_{ads}$ 还可以参加氧化还原循环,与表面的金属离子发生反应,从而提高催化剂的氧化还原活性.因此,考虑从 $O_{ads}/O_{latt}$ 的比例去分析 3 种催化剂,比例越高表明催化剂具有更强的氧化还原性.从表 2 可知, Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 中的 $O_{ads}/O_{latt}$ 的比例最高,达到 37.7%.反应后,结合图 4 和表 2 结果可知 $O_{ads}/O_{latt}$ 比例从 37.7%降至 21.36%,降低幅度较大.说明催化剂充分发挥作用,通过提供足够的活性氧物种来增强降解反应.也可能是在反应过程中 $O_{ads}$ 发生了向 $O_{latt}$ 的转移,进而影响催化活性[36].

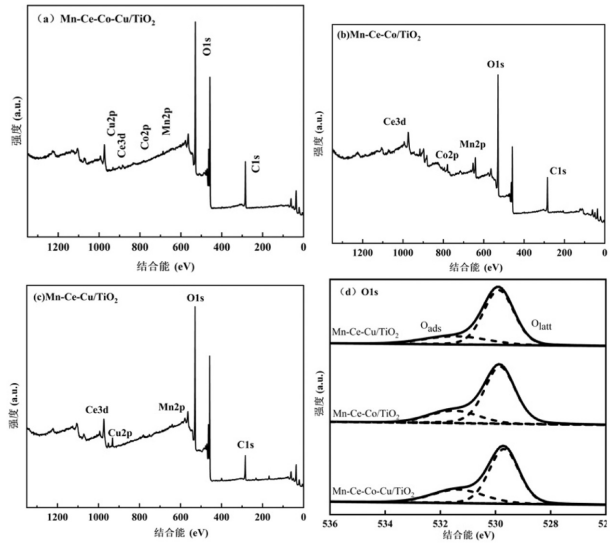



图 3　各催化剂的全谱图和 O1s 谱图

Fig.3　XPS spectrograms,O1S spectra of each catalyst

**表 2　O1S 的 XPS 结果**

Table 2　XPS results for typical O1s elements

| 催化剂 | $O_{ads}$ BE(eV) | $O_{latt}$BE (eV) | $O_{ads}/O_{latt}$ (%) |
|---|---|---|---|
| Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ (反应前) | 530.65 | 529.16 | 37.7 |
| Mn−Ce−Co/$TiO_2$ | 531.5 | 529.84 | 31.5 |
| Mn−Ce−Cu/$TiO_2$ | 531.43 | 529.88 | 29.3 |
| Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$(反应后) | 531.53 | 529.75 | 21.36 |

图 4 详细展示了反应前后该催化剂的 XPS 分析结果.在 Mn2p 图中的 $Mn2p_{3/2}$ 可以观察到 3 个峰,分别代表了 $Mn^{2+}$、$Mn^{3+}$和 $Mn^{4+}$,此混合价态不仅促进了电子的转移,还通过其不同价态之间的转化来增加其氧化还原能力.此外,通过不同价态之间 Mn 的协同效应还有利于 $O_3$ 的分解.

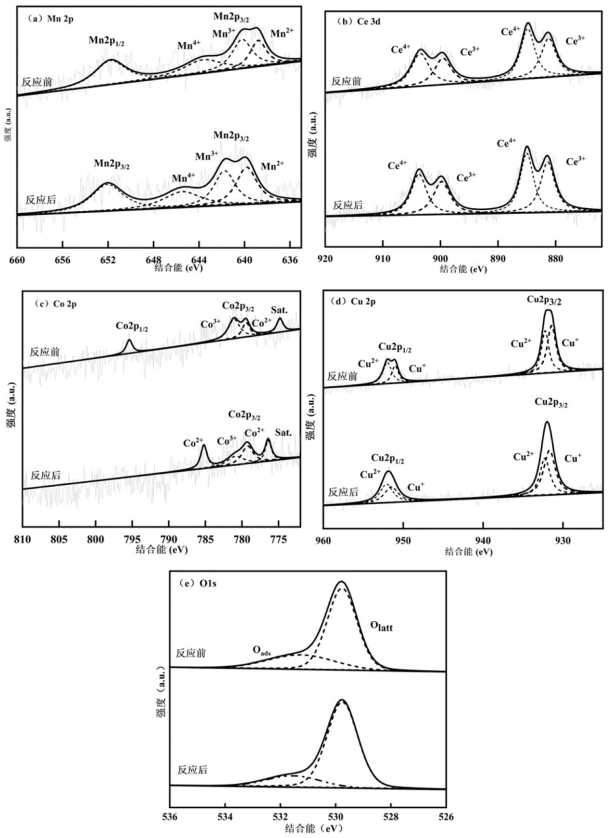



图 4　反应前后 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 的 XPS 谱图

Fig.4　XPS diagram of Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ before and after the reaction

由表 3 所示,在催化反应开始前,$Mn^{4+}$的含量较高(48.7%),得益于 $Mn^{4+}$对催化剂性能的积极促进作用,使其充分参与催化反应,部分 $Mn^{4+}$转换为 $Mn^{3+}$和 $Mn^{2+}$,导致反应后测得的 $Mn^{4+}$含量下降至 28.6%.此外,反应后 $Mn^{3+}$占比从 30.8%增加到 35.1%,也进一步佐证了 $Mn^{4+}$向 $Mn^{3+}$的转化,$Mn^{3+}$在氧化降解过程中是一个非常活跃的氧化还原位点,$Mn^{3+}$含量的增加将有利于 $O_3$ 的分解[24].$Co2p_{3/2}$ 和 $Co2p_{1/2}$ 的结合能分别位于 780~785eV 和 795.4eV,其中 $Co2p_{3/2}$ 可以进一步分解成两个特征峰.反应前 $Co^{3+}$的含量比 $Co^{2+}$更高,说明 $Co^{3+}$是主要的氧化态,具有较强的氧化能力.反应后的 $Co^{3+}$比例显著下降,从 53.2%降至 33.3%,这可能是由于反应过程中的 $Co^{3+}$被还原为 $Co^{2+}$,据此可合理推断,催化剂中若存在大量的 $Co^{3+}$位点对于推动异丙醇的氧化起到了积极作用.Ce3d 光谱可被拟合为四个峰,代表了 $Ce^{3+}$和 $Ce^{4+}$的存在[37].Ce 元素的多价态形式显著增强了催化剂

的供氧和氧化能力.反应后催化剂中 $Ce^{3+}$的比例有所增加,表明在催化过程中 $Ce^{4+}$部分被还原为 $Ce^{3+}$[38].反应前催化剂中丰富的 $Ce^{3+}$也有助于晶格氧的释放.$Cu2p_{3/2}$ 和 $Cu2p_{1/2}$ 的结合能分别位于 931.4~932.2eV 和 951~952eV,其中 $Cu2p_{3/2}$和 $Cu2p_{1/2}$ 都可以进一步分解成两个特征峰.在催化反应开始时,催化剂中 $Cu^{2+}$的含量较高(48.62%),使其能够充分发挥对于提升氧化还原性能的作用,$Cu^{2+}$作为主要的活性中心提供电子转移通道,并与其他活性组分协同作用[39];而在反应过程中,部分 $Cu^{2+}$发生还原或迁移,活性氧物种生成减少[40-41],导致反应后的 $Cu^{2+}$含量降低到 45.51%.另外 $Cu^{2+}$和 $Cu^{+}$对应的结合能发生偏移较小且峰值和峰位特征均未出现显著变化,推断 Cu 的引入对催化剂的稳定性提升具有积极意义.

**表 3 反应前后 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 的 XPS 结果**

Table 3 XPS results of Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ before and after reaction

| 含量(%) | $Mn^{4+}/(Mn^{2+}+Mn^{3+}+Mn^{4+})$ | $Mn^{3+}/(Mn^{2+}+Mn^{3+}+Mn^{4+})$ | $Co^{3+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$ | $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ | $Cu^{2+}/(Cu^{2+}+Cu^{+})$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 反应前 | 48.7 | 30.8 | 53.2 | 44.3 | 48.6 |
| 反应后 | 28.6 | 35.1 | 33.3 | 47.5 | 45.5 |

2.1.5 SEM−EDS 分析 NTP 协同降解异丙醇反应前后的催化剂的 SEM−EDS 表征结果如图 5 所示:图 5(a)、(b)为反应前 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 催化剂在 200nm 和 500nm 的扫描电镜下获得的表征结果;图 5(c)、(d)为反应后的催化剂在 200nm 和 500nm 的扫描电镜下获得的表征结果.反应前,催化剂颗粒形貌较为均匀,表面清晰且边界分明,由图 5(a)、(b)均可观察到颗粒间存在一定程度的团聚,但整体分散性较好.而在反应后,催化剂颗粒表面发生了显著变化,图 5(c)表明表面出现不规则形貌,颗粒间边界模糊,可能有反应生成物覆盖;图 5(d)显示颗粒团聚现象加剧,表面可能出现烧结现象.这些变化表明,催化剂在反应过程中可能经历了反应或者长期使用,导致活性位点减少或比表面积降低,从而影响其催化性能[42].

2.1.6 XRD 分析 反应前和反应后催化剂的 XRD 表征结果如图 6 所示.反应前后主要衍射峰的位置基本一致,说明催化剂的主体晶相未发生明显变化反应,具有较高的稳定性.且在反应前后的催化剂表面均未检测出其他氧化物的晶相峰.然而,反应后催化剂的衍射峰强度有所降低,尤其是 101 晶面的峰值强度,这可能是因为在反应过程中发生了轻微的微观结构改变,比如催化剂颗粒的细化或者晶格氧的生成.此外,还可能与催化剂表面结晶度的减弱或表面活性位点的部分覆盖有关.这一现象与 BET 结果中比表面积的减少这一趋势相吻合.说明反应并未显著破坏催化剂主体结构,反应后 $TiO_2$ 结构仍然保持稳定,为催化剂的稳定性和活性提供保障[43],但在微观层面上对其表面结果和活性位点分布产生一定的影响.

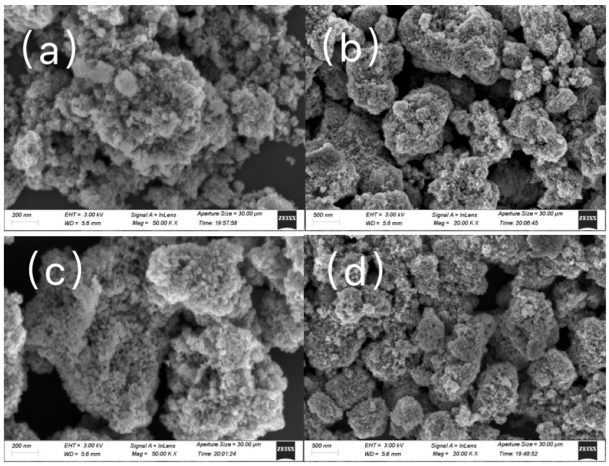



图 5 反应前后 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 的 SEM−EDS 表征图

Fig.5 SEM−EDS diagrams of Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ before and after the reaction

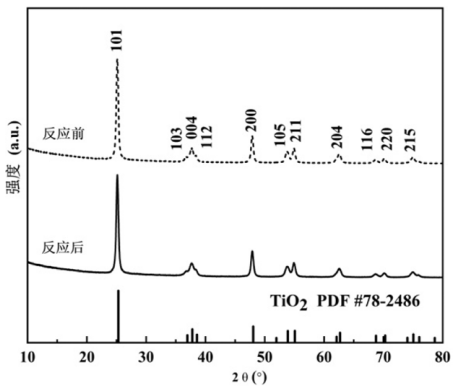



图 6 反应前后 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 的 XRD 分析图

Fig.6 The XRD patterns of Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ before and after the reaction

## 2.2 降解异丙醇影响因素结果分析

2.2.1 催化剂种类和电压的影响 通过预实验可

知,在室温条件下单独的催化剂对异丙醇基本无降解效果,因此我们考虑用不同催化剂来协同 NTP 降解异丙醇,通过实验来优选出最优催化剂.图 7 表示协同不同催化剂以及单独 NTP 作用下对异丙醇的降解效果.由图 7 可知,在 NTP 场中,不同的协同催化剂对异丙醇均具有降解效果.随着施加电压的逐渐升高,NTP 协同催化体系对异丙醇的降解效率呈明显提升趋势.这主要归因于在较高电压条件下可产生更多能量更高的放电等离子体活性物种,从而显著增强对目标污染物的氧化能力[44].当电压升至 32kV 时,Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 催化剂表现出对异丙醇的最优降解效果,达到 90.22%,相较于单独 NTP 处理时提升约 54%.此外,从图 7 中还可以观察到,随着电压的升高,$CO_2$ 的选择性亦随之增强.单独 NTP 条件下,$CO_2$ 选择性随电压增加而缓慢上升,整体选择性较低,这表明无催化剂协同时,异丙醇降解不完全,可能生成较多的中间产物或副产物,矿化程度有限.相较之下,在加入 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 催化剂后,体系中氧化能力显著增强,尤其是当施加电压为 32kV 时,$CO_2$ 选择性提高了 34.33%,达到 63.97%,这主要是因为催化剂的加入可以促使中间氧化反应和深度协同反应的发生,使更多异丙醇分子被降解矿化.提高 $CO_2$ 选择性在 VOCs 治理中具有重要意义,因为较高的 $CO_2$ 选择性通常代表较高的矿化率,能有效减少有害中间副产物的生成,提高环境友好性与安全性.因此,结合 XPS 分析结果和催化剂种类实验结果,优选 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 催化剂来对降解异丙醇进行深入研究.

2.2.2　异丙醇初始浓度影响　NTP 协同 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 催化剂对不同初始浓度异丙醇的降解效果如图 8(a)所示.当初始浓度为 200~ 500mg/$m^3$ 范围内,在控制施加电压 26kV 和 32kV 时,降解效率均随其初始浓度的升高而降低.控制施加电压为 32kV 时,500mg/$m^3$ 的降解效率较 200mg/$m^3$ 降低了 20.96%;26kV 时,下降幅度为 30.61%.这是因为在相同的电压条件下,反应体系内产生的高能活性粒子的数目会保持在稳定范围.当浓度升高,异丙醇分子数量逐渐增多,从而导致每个异丙醇分子接触到活性粒子的机会减少,进而使得降解效率下降.在低浓度条件下,异丙醇气体分子能够和催化剂的活性组分实现较为有效的接触,此时活性位点未被完全占据[45].在 26kV 电压下,随着初始浓度的增加,降解效率下降显著,这与低电压时 NTP 场中能量不足,产生的高能粒子和活性氧物种浓度相对较低以及静电沉积效应有关[46].

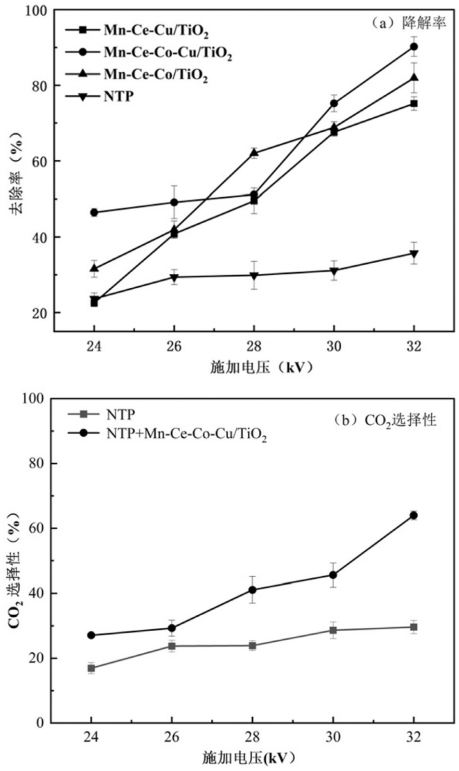



图 7　异丙醇的降解效率及 $CO_2$ 选择性

Fig.7　Degradation efficiency and $CO_2$ selectivity of IPA

2.2.3　气体流量影响　图 8(b)显示了不同气体流量(200~500mL/min)下,于 26kV 和 32kV 电压下,异丙醇的降解效率.在 32kV 下,200mL/min 的气量比 500mL/min 的效率高约 40.69%;在 26kV 时,提升约 33.67%.这主要是因为气量对降解效率的影响主要体现在反应物与活性物种的接触时间和氧物种浓度的分布上.过高的气量可能会导致反应物和活性氧物种在反应器内的分布不均,从而降低了反应物与高能粒子的有效接触和碰撞机会.并且较高的气量还会导致反应体系中的氧物种浓度被稀释从而限制反应的进行.这与 Shahan 等人[47]的研究成果一致.此外,相比 26kV,在 32kV 的较高电压下,反应中的高能粒子和活性氧物种相对较多,因此降解效率提高较多.

2.2.4　氧气含量影响　如图 8(c)所示为不同 $O_2$ 含量对异丙醇降解效率的影响.当施加电压为 26kV 时,异

丙醇的降解效率随着 $O_2$ 含量的增加而下降.这主要是因为在低电压条件下等离子体激发能力有限,此时异丙醇的降解更依赖于静电沉降效应.在施加电压为 32kV 时,异丙醇的降解效率随 $O_2$ 的增加呈现一个不规则趋势.当 $O_2$ 含量低于 20%时,降解效率较高.这是因为 $O_2$ 在 NTP 系统中不仅作为氧化剂,还能通过生成活性氧物种来促进反应.$O_2$ 含量的增加通常会促进氧化反应的进行.在 32kV 的较高电压下,反应中会产生更多的高能粒子,$O_2$ 含量的增加在一定范围内有助于增强活性氧物种的生成,并且在这个浓度区间内,异丙醇分子与氧物种的接触频率较高,反应速率加快.但当浓度超过 20%时,可能会导致 $O_2$ 过渡供给,从而影响异丙醇和氧物种的有效接触[45].Mok 等[48]曾指出,过高的 $O_2$ 浓度可能抑制反应效率.

2.2.5 催化剂含水量影响 如图 8(d)所示,施加为 26kV 和 32kV 电压时,异丙醇的降解效率随着催化剂含水量的增加而下降.在 26kV 时含水量为 8%的催化剂比干燥催化剂降解效率低 20.3%;在 32kV 时湿度为 8%的催化剂比干燥催化剂低 40.12%.这可能是因为催化剂含水量间接影响了相对湿度(RH),RH 是挥发性有机污染物在低温等离子体降解过程中的一个限制因素,目前国内外的实验中针对不同反应物,VOCs 降解的最佳 RH 值有所不同[49].在协同低温等离子体放电过程中,催化剂中水的蒸发对催化剂的催化活性有阻碍和促进的双重作用,一方面,部分水分子与催化剂表面钛的空穴($h^+$)反应生成·OH,另一部分水分子直接解离成·OH 等活性物质,促进催化反应;另一方面,水的负电性对 VOC 的去除则有负面影响,过多的水分子会与污染物竞争催化剂上的吸附点位,在这过程中会限制系统中的电子密度并导致活化物质减少,从而抑制其催化活性[50].在本实验的湿度范围内,水分子与异丙醇发生竞争吸附,因此随着催化剂湿度的增加,催化活性下降,降解效率降低.在实际应用中,应根据自身实验研究要求,合理调配催化剂含水量.

2.2.6 混合气体影响 如图 8(e)所示为 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 催化剂对混合 VOCs(异丙醇和乙酸丙酯)的降解效果.结果表明,NTP 系统处理混合气体中的异丙醇效果较单独处理有所下降.这一差异可能是因为异丙醇组分和乙酸丙酯组分在 NTP 处理过程中存在竞争吸附现象.在加入协同催化剂 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 后,这种下降趋势在较高电压下不明显,特别是施加电压为 32kV 时,混合物中异丙醇降解效率为 94.72%,相较降解单一异丙醇时增加了 4.5%,这表明在低电压下,混合气体的组分存在抑制作用,但在施加高电压时,抑制效果不明显.随着电压的升高,乙酸丙酯可能发生深度氧化反应,从而生成新的中间产物来促进混合气体中异丙醇的降解.

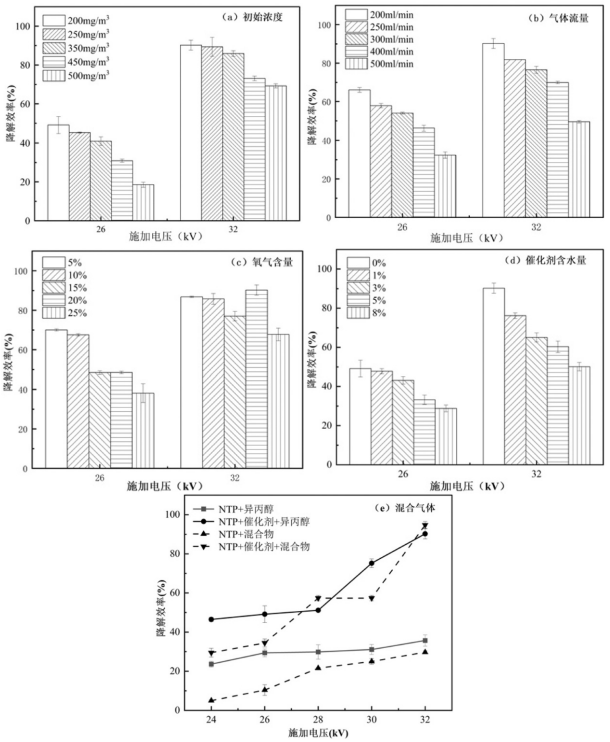



图 8 异丙醇降解效率的影响因素(a)初始浓度(b)气量(c)$O_2$ 含量(d)催化剂含水量(e)混合气体

Fig.8 Effects of different factors of IPA degradation efficiency

## 2.3 副产物与降解机理分析

2.3.1 $O_3$ 分析 在等离子体反应体系中 $O_3$ 的生成与利用是关键环节.根据图 9 从尾气中测得的 $O_3$ 检测结果可知,单独 NTP 产生的 $O_3$ 浓度明显高于 NTP 协同 Mn−Cu−Co−Ce/$TiO_2$ 时的情况.这一现象归因于催化剂的加入促进了 $O_3$ 的部分被还原,其多孔结构以及较大的比表面积可以使 $O_3$ 与异丙醇分子充分接触,从而降低 $O_3$ 浓度并提升降解效率.当施加电压从 22kV 增加到 28kV 时,$O_3$ 浓度从 0.9mg/$m^3$ 增加到 2.8mg/$m^3$.这是因为电压的增加增强了电场的强度,进而生成了更多高能电子和离子,这些粒子与氧气分子发生反应,产生更多的激发态氧,最终导致 $O_3$

浓度的增加.当施加电压从 28kV 上升到 32kV 时,$O_3$ 浓度从 2.8mg/m$^3$ 下降到 0.8mg/m$^3$,这是因为随着电压的上升,反应器内温度也会增加,促使大量激发态粒子转化为基态粒子,加速 $O_3$ 向 $O_2$ 的转化,化学平衡被打破.在此过程中部分 $O_3$ 被消耗,从而使其浓度降低[51].另一方面,当电压较高时,催化剂通过提供更多的活性氧物种来加速反应体系中氧源的消耗,也会使得 $O_3$ 的生成量减少.

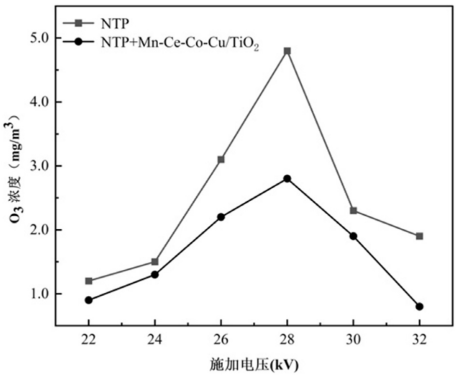



图 9　NTP 协同催化降解异丙醇 $O_3$ 的产生量

Fig.9　NTP synergistically catalyzes the degradation of IPA $O_3$ production

2.3.2　$NO_X$ 分析　实验采用便携式 NO、$NO_2$ 分析仪对尾气中的 $NO_x$ 浓度进行检测,测量精度为 0~200mg/m$^3$,其精度满足实验所需.在尾气中并未测得 NO 和 $NO_2$.同时根据图 2(a)中 FT-IR 分析可知,NO 和 $NO_2$ 没有出现.可能是因为在 NTP 系统下未能激发反应器内的 $N_2$ 形成 $NO_x$.

2.3.3　副产物与降解机理分析　由图 10 可知异丙醇在单独条件和NTP协同Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$催化剂条件下存在显著差异.由于气质检测方法采用 HP-5 色谱型号柱,且溶剂延迟时间设置为三分钟,而异丙醇沸点较低,经进样实验得出异丙醇在 1.4 分前后出峰,所以在GC 谱图上未保留异丙醇的完整峰值,但根据分析两种条件下的副产物数量和浓度可以推断在加入协同催化剂后异丙醇浓度得到有效降低.如图 10 可知,单独使用 NTP 的情况下,中间产物出现了 2-乙酰基-2-甲基四氢呋喃、2,3-戊二酮、壬醛、反-2-十二碳烯醇、癸醛、2-甲基 1,8-辛二醇等.加入催化剂后,除了壬醛和癸醛还出现了 4,4-二甲基己醛.加入协同催化剂后中间产物的种类和浓度均显著减少,主要的中间副产物为 $C_9H_{18}O$(壬醛)和 $C_{10}H_{20}O$(癸醛).

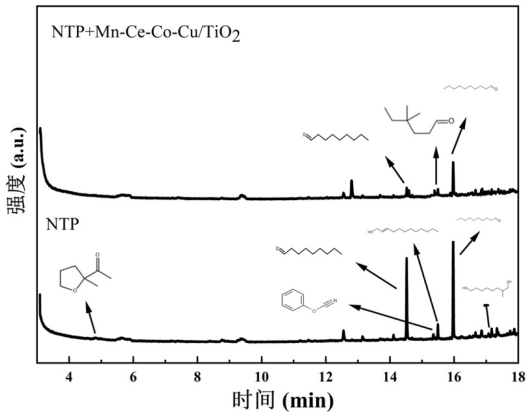



图 10　降解异丙醇的 GC 谱图

Fig.10　GC diagram of degradation of IPA

单独 NTP 降解异丙醇时,由于反应刚开始能量不足,所以异丙醇分子在少量高能电子的轰击下生成环己烯等反应初期产物;大部分高能粒子会与载气($N_2$、$O_2$)发生碰撞电离作用,形成活性氧、氮自由基等一系列高反应性的活性物质.这些活性物质和自由基进一步与异丙醇分子或其他中间产物发生氧化反应,生成低毒的中间产物如壬醛和癸醛,或者直接氧化为最终产物 $CO_2$ 和 $H_2O$.此外,臭氧作为 NTP 中重要的氧化剂,其分解率较低,难以有效参与此阶段的氧化过程[52].

当NTP加入Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$催化剂进行协同催化降解异丙醇时,有机副产物的种类和浓度均显著减少.其原因是:(1)等离子体对催化剂表面的活化:NTP与催化剂在气-固界面上发生协同反应.NTP产生的大量的活性物种(如 O·、$O^{2-}$、$O_3$)在催化剂表面聚集,与催化剂表面活性金属组分发生耦合作用,形成更多的反应位点.其中 $Mn^{2+}$、$Mn^{3+}$和 $Mn^{4+}$之间的氧化还原循环提供了持续氧源,增加了活性位点数量[53].(2)NTP 与催化剂表面结构的动态耦合:催化剂可以通过其表面复杂的活性位点与氧空位来优化和调控反应路径以此减少副产物.除了 Mn 的多价态氧化还原循环,Cu、Co 和 Ce 等金属氧化物进一步促进了氧迁移和氧空位的生成[54].此外,随着反应深入,NTP 系统中产生的 $O_3$ 在催化剂表面进一步分解生成单原子氧(O·),可以在一定程度上提高氧化活性,催化剂与 NTP 共同参与矿化过程,加速中间产物向小分子 $CO_2$ 与 $H_2O$ 的转化.

基于以上分析,推测 NTP 协同催化剂对异丙醇的降解路径如图 11 所示.(1)在单独 NTP 作用阶段:在这一阶段,高能粒子和离子产生的自由基是反应关键的驱动力.由 NTP 所激发的高能粒子与 $N_2$ 和 $O_2$ 反应,生成氮自由基和活性氧物种,这些物质直接参与异丙醇降解过程,其中少量直接将其矿化,其余形成环己烯、2-乙酰基-2-甲基四氢呋喃等中间产物.(2)中间氧化阶段:在 NTP 和催化剂协同初期,自由基的高反应性是主要驱动力,催化剂虽然没有直接参与主要反应,但体系的高能环境和自由基反应受其存在影响,可能改变自由基的寿命和反应路径,间接影响中间产物的生成和后续转化.在 NTP 系统的持续作用下,一些中间产物的苯环结构受到含氧活性物质的作用,经历了开环反应并裂解,从而生成如正戊醛等含氧小分子链产物.同时,这些中间产物也可能在多处发生断裂,进一步转化为壬醛、癸醛等中间产物以及矿化为 $CO_2$ 和 $H_2O$.(3)催化协同氧化阶段:催化剂表面的各活性组分充分参与氧化还原循环,催化剂的吸附作用使反应物在其表面富集,能有效较低反应的活化能.在此阶段,催化剂发挥其核心作用,不仅能够吸附反应物,还参与氧化还原阶段,改变反应的进程和产物分布,使异丙醇和有机副产物可以深度分解氧化.吸附在催化剂表面的异丙醇分子和有机副产物与催化剂表面的吸附氧和强氧化性物质发生氧化还原反应,将未完全分解的中间产物进一步分解为壬醛、癸醛、4,4-二甲基己醛等中间物质或者转化为 $CO_2$ 和 $H_2O$.这些长链化合物是协同作用下产生的特殊产物,它们还需要进一步反应才能完全矿化降解.

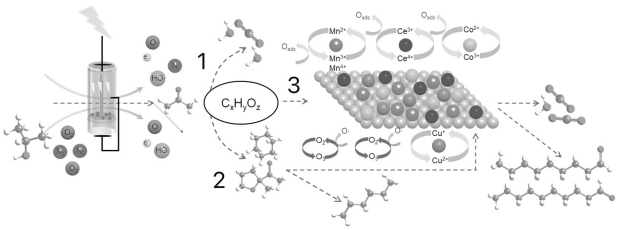



图 11 NTP 协同催化异丙醇的降解机理

Fig.11 Degradation mechanism of IPA by NTP-Catalysis synergy

## 3 结论

3.1 Mn-Cu-Co-Ce/$TiO_2$ 催化剂在 NTP 协同作用下表现出良好的结构稳定性和协同催化活性.多价态 Mn、$Co^{3+}$、$Ce^{3+}$及 $Cu^{2+}$的协同作用显著提升了 $O_3$ 分解与异丙醇氧化效率.

3.2 与单独 NTP 作用和单独的催化剂作用相比,NTP 协同催化体系对异丙醇的降解率显著提高,最高可达 90.22%,$CO_2$ 选择性也提升至 63.97%.降解效率与初始浓度、气量和催化剂含水量呈负相关,与电压呈正相关.混合气体实验结果表明乙酸丙酯的加入在一定程度上对异丙醇的降解存在抑制作用.

3.3 协同体系在高效降解异丙醇的同时,副产物 $O_3$ 浓度较低,最高不超过 5mg/$m^3$,未产生 $NO_x$,仅有少量中间产物,表现出良好的环境友好性.

3.4 在 NTP 场中催化剂降解异丙醇主要包括以下三种途径:(1)单独 NTP 作用:产生活性粒子和离子,将异丙醇氧化矿化形成低毒中间产物;(2)NTP 主要作用:裂解苯环,生成壬醛、癸醛、反-2-十二碳烯醇等以及 $CO_2$ 和 $H_2O$;(3)深度联合催化:催化剂表面吸附的异丙醇和有机副产物与表面吸附氧及强氧化性物质发生氧化还原反应,进一步转化为长链中间产物或者矿化为 $CO_2$ 和 $H_2O$.

**参考文献:**

[1] Liang W, Ma L, Liu H, et al. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst [J]. Chemosphere, 2013,92(10):1390-1395.

[2] Lin Y, Liang F, Fu C, et al. Removal of Isopropanol by synergistic non-thermal plasma and photocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:126874.

[3] Leclercq J, Giraud F, Bianchi D, et al. Novel inductively-heated catalytic system for fast VOCs abatement, application to IPA in air [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,146:131-137.

[4] Tu Y, Chang C, You C. Combustion of isopropyl alcohol using a green manufactured $CuFe_2O_4$ [J]. Journal of hazardous materials, 2012, 229:258-264.

[5] Ohshima T, Kondo T, Kitajima N, et al. Adsorption and plasma decomposition of gaseous acetaldehyde on fibrous activated carbon [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2010,46(1):23-28.

[6] 黄海凤,徐琴琪,陈 晓,等.整体式 Mn 基复合金属氧化物催化燃烧 VOCs 性能研究 [J]. 环境化学, 2018,37(7):1583-1590.
Huang H F, Xu Q Q, Chen X, et al. Study on the performance of monolithic Mn-based composite metal oxides for catalytic combustion of VOCs [J]. Environmental Chemistry, 2018,37(7):1583–1590.

[7] 卢晗锋,黄金星,周 瑛,等.沉淀剂对 Cu-Mn-Ce 复合氧化物催化剂结构和性能的影响 [J]. 化工学报, 2015,66(6):2105-2111.
Lu H F, Huang J X, Zhou Y, et al. Influence of precipitating agents on the structure and performance of Cu-Mn-Ce composite oxide catalysts [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2015,

66(6):2105–2111.

[8] Hiragond C B, Powar N S, Lee J, et al. Single‐Atom Catalysts (SACs) for Photocatalytic $CO_2$ Reduction with $H_2O$: Activity, Product Selectivity, Stability, and Surface Chemistry [J]. Small, 2022,18(29): 2201428.

[9] Li S, Dang X, Yu X, et al. The application of dielectric barrier discharge non‐thermal plasma in VOCs abatement: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,388:124275.

[10] Li M, Qiang Z, Hou P, et al. VUV/UV/chlorine as an enhanced advanced oxidation process for organic pollutant removal from water: assessment with a novel mini‐fluidic VUV/UV photoreaction system (MVPS) [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(11): 5849−5856.

[11] Ye Z, Giraudon J, De Geyter N, et al. The design of $MnO_x$ based catalyst in post‐plasma catalysis configuration for toluene abatement [J]. Catalysts, 2018,8(2):91.

[12] Han F, Li M, Zhong H, et al. Product analysis and mechanism of toluene degradation by low temperature plasma with single dielectric barrier discharge [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020,24(9): 673−682.

[13] Wang B, Xu X, Xu W, et al. The mechanism of non‐thermal plasma catalysis on volatile organic compounds removal [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2018,22:73−94.

[14] Futamura S, Einaga H, Kabashima H, et al. Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition [J]. Catalysis Today, 2004,89(1/2):89−95.

[15] Thevenet F, Guaitella O, Puzenat E, et al. Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,84(3/4):813−820.

[16] Thevenet F, Guillard C, Rousseau A. Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,244:50−58.

[17] Zhu X, Gao X, Yu X, et al. Catalyst screening for acetone removal in a single‐stage plasma‐catalysis system [J]. Catalysis Today, 2015,256: 108−114.

[18] Song H, Hu F, Peng Y, et al. Non‐thermal plasma catalysis for chlorobenzene removal over CoMn/$TiO_2$ and CeMn/$TiO_2$: Synergistic effect of chemical catalysis and dielectric constant [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,347:447−454.

[19] Jia J, Zhang P, Chen L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,189:210−218.

[20] Lu M, Huang R, Wang P, et al. Plasma‐catalytic oxidation of toluene on $Mn_xO_y$ at atmospheric pressure and room temperature [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014,34:1141−1156.

[21] Li Y, Fan Z, Shi J, et al. Modified manganese oxide octahedral molecular sieves M′‐OMS‐2 (M′= Co, Ce, Cu) as catalysts in post plasma‐catalysis for acetaldehyde degradation [J]. Catalysis Today, 2015,256:178−185.

[22] Liu L, Yao Z, Liu B, et al. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of CuO/CexZr1− $xO_2$ catalysts for NO reduction by CO [J]. Journal of Catalysis, 2010,275(1):45−60.

[23] 付玉秀,仲雪梅,常化振,等.铈钴复合氧化物催化剂催化 CO−SCR 反应机理研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):2934−2940.
Fu Y X, Zhong X M, Chang H Z, et al. Study on CO−SCR mechanism over Ce−Co composite oxide catalysts [J]. China Environmental Science, 2018,38(8):2934–2940.

[24] Ma J, Wang C, He H. Transition metal doped cryptomelane‐type manganese oxide catalysts for ozone decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,201:503−510.

[25] De Rivas B, LópezFonseca R, JiménezGonzález C, et al. Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline $Co_3O_4$ for gas‐phase chlorinated VOC abatement [J]. Journal of Catalysis, 2011,281(1):88−97.

[26] Mei J, Zhao S, Huang W, et al. Mn−Promoted $Co_3O_4$/$TiO_2$ as an efficient catalyst for catalytic oxidation of dibromomethane ($CH_2Br_2$) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,318:1−8.

[27] 王强生,柴　云,宁城槟,等.催化剂含水量对合成(4−乙酰氨基)−苯基膦酸二乙酯的影响 [J]. 化学研究, 2018,29(5):474−478.
Wang Q S, Chai Y, Ning C B, et al. Effect of catalyst moisture content on the synthesis of diethyl (4−acetamidophenyl)phosphonate [J]. Chemical Research, 2018,29(5):474–478.

[28] 聂云妮.低温等离子体协同掺杂锰基催化剂降解乙酸乙酯和间二甲苯的特性与机制 [D]. 杭州:浙江工商大学, 2022.
Nie Y N. Characteristics and mechanism of ethyl acetate and m‐xylene degradation by low‐temperature plasma combined with doped manganese‐based catalysts [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2022.

[29] Yu Q, Liu C, Li X, et al. N‐doping activated defective $Co_3O_4$as an efficient catalyst for low‐temperature methane oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,269:118757.

[30] Xie X, Li Y, Liu Z, et al. Low‐temperature oxidation of CO catalysed by $Co_3O_4$ nanorods [J]. Nature, 2009,458(7239):746−749.

[31] Royer S, Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides [J]. ChemCatChem, 2011,3(1):24−65.

[32] Chen X, Mao S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. Chemical Reviews, 2007,107(7): 2891−2959.

[33] Gonzalez‐Velasco J R, Aranzabal A, Pereda‐Ayo B, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Chlorinated hydrocarbons [M]. Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry. World Scientific, 2014:91−131.

[34] Lin F, Wu X, Liu S, et al. Preparation of $MnO_x$–$CeO_2$–$Al_2O_3$mixed oxides for $NO_x$‐assisted soot oxidation: Activity, structure and thermal stability [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,226:105−112.

[35] Jian Y, Yu T, Jiang Z, et al. In‐depth understanding of the morphology effect of α−$Fe_2O_3$on catalytic ethane destruction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(12):11369−11383.

[36] 李俊潮,唐秀娟,李俊航,等.放电等离子体增强多元金属催化剂降解对二甲苯的特性与机理 [J]. 中国环境科学, 2023,43(S1):10−19.
Li J C, Tang X J, Li J H, et al. Characteristics and mechanism of o‐xylene degradation by discharge plasma‐enhanced multimetallic catalysts [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(S1):10–19.

[37] Zhang Y, Wu C, Wang Z, et al. Enhanced low‐temperature catalytic

performance for toluene combustion of $CeO_2$−supported Pt−Ir alloy catalysts [J]. Applied Surface Science, 2022,580:152278.

[38] 权燕红,苗 超,李 涛,等.不同制备方法对氧化铈结构及甲苯催化燃烧性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2021,49(2):211−219.
Quan Y H, Miao C, Li T, et al. Effect of different preparation methods on the structure of cerium oxide and its catalytic performance for toluene combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021,49(2):211–219.

[39] Chang S, Li M, Hua Q, et al. Shape−dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–$CeO_2$ interaction in Ag/$CeO_2$ catalysts and their influence on the catalytic activity [J]. Journal of Catalysis, 2012, 293:195−204.

[40] Zhong H, Wang J, An K, et al. La−Ce−O modified Rh−$LaFeO_3$ on $SiO_2$ for direct ethanol synthesis from syngas [J]. Catalysis Today, 2021,368:106−117.

[41] Yang Q, Yu S, Zhong H, et al. Gas products generation mechanism during co−pyrolysis of styrene−butadiene rubber and natural rubber [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,401:123302.

[42] Zhang J, Zhou R, Chang Q, et al. Tailoring catalytic properties of $V_2O_3$ to propane dehydrogenation through single−atom doping: A DFT study [J]. Catalysis Today, 2021,368:46−57.

[43] García C, Pollitt S, van der Linden M, et al. Support effect on the reactivity and stability of Au25 (SR) 18and Au144 (SR) 60nanoclusters in liquid phase cyclohexane oxidation [J]. Catalysis Today, 2019,336:174−185.

[44] Vaiano V, Miranda L N, Pepe G, et al. Catalytic non−thermal plasma process for the degradation of organic pollutants in aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(3): 107841.

[45] Lu W, Abbas Y, Mustafa M F, et al. A review on application of dielectric barrier discharge plasma technology on the abatement of volatile organic compounds [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019,13:1−19.

[46] Assadi A, Bouzaza A, Vallet C, et al. Use of DBD plasma, photocatalysis, and combined DBD plasma/photocatalysis in a continuous annular reactor for isovaleraldehyde elimination–synergetic effect and byproducts identification [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,254:124−132.

[47] Shahna F G, Bahrami A, Alimohammadi I, et al. Chlorobenzene degeradation by non−thermal plasma combined with EG−$TiO_2$/ZnO as a photocatalyst: Effect of photocatalyst on $CO_2$ selectivity and byproducts reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,324: 544−553.

[48] Mok Y, Lee S, Oh J, et al. Abatement of trichloromethane by using nonthermal plasma reactors [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008,28:663−676.

[49] Nguyen H P, Park M J, Kim S B, et al. Effective dielectric barrier discharge reactor operation for decomposition of volatile organic compounds [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,198:1232−1238.

[50] Costa G, Assadi A A, GharibAbou Ghaida S, et al. Study of butyraldehyde degradation and by−products formation by using a surface plasma discharge in pilot scale: Process modeling and simulation of relative humidity effect [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,307:785−792.

[51] Shou T, Li Y, Bernards M T, et al. Degradation of gas−phase o−xylene via combined non−thermal plasma and Fe doped $LaMnO_3$ catalysts: Byproduct control [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,387: 121750.

[52] Subrahmanyam C, Renken A, KiwiMinsker L. Novel catalytic non−thermal plasma reactor for the abatement of VOCs [J]. Chemical Engineering Journal, 2007,134(1−3):78−83.

[53] Sivachandiran L, Thévenet F, Rousseau A. Isopropanol removal using MnXOY packed bed non−thermal plasma reactor: Comparison between continuous treatment and sequential sorption/regeneration [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,270:327−335.

[54] Norsic C, Tatibouët J, BatiotDupeyrat C, et al. Non thermal plasma assisted catalysis of methanol oxidation on Mn, Ce and Cu oxides supported on γ−$Al_2O_3$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,304: 563−572.

**作者简介：**谢贝嘉(1997−),男,浙江台州人,浙江工商大学硕士研究生,主要从事大气复合污染控制研究.发表论文 1 篇.510136964@qq.com.