

NTP-催化协同体系净化VOCs：作用机制与前景

程瑶¹, 韩熠垚², 韩杰杰², 汪余哲², 谢云龙^{1,2,3*}

¹浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

²浙江师范大学行知学院, 浙江 金华

³浙江光电子研究院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年6月11日; 录用日期: 2025年7月2日; 发布日期: 2025年7月11日

摘要

本文系统综述了低温等离子体(NTP)技术及其与催化耦合体系在挥发性有机化合物(VOCs)降解中的研究进展。首先介绍了VOCs的定义、来源、环境与健康危害及传统治理技术(催化燃烧、吸附法、生物法)的局限性。重点探讨了NTP降解VOCs的关键影响因素(等离子体参数、VOCs性质、反应条件、电极材料与结构)及作用机理,揭示了高能电子与活性物种($\cdot\text{OH}$ 、O原子等)对不同类别VOCs(芳香烃、含氧有机物、卤代烃)的氧化路径。进一步分析了等离子体-催化耦合体系的两种模式——内耦合(IPC)和外耦合(PPC)的协同机制,包括催化剂对等离子体放电特性的调控、活性物种生成与利用效率的提升,以及臭氧等副产物的控制效果。最后总结了当前技术面临的能量效率低、长期稳定性差等挑战,并展望了新型放电结构、复合催化剂开发及多技术联用的发展方向。

关键词

VOCs, NTP, 催化耦合, 降解机制

NTP-Catalysis Synergetic System for VOCs Purification: Mechanisms and Prospects

Yao Cheng¹, Yiyao Han², Jiejie Han², Yuzhe Wang², Yunlong Xie^{1,2,3*}

¹College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

²Xingzhi College, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

³Zhejiang Institute of Photoelectronics, Jinhua Zhejiang

Received: Jun. 11th, 2025; accepted: Jul. 2nd, 2025; published: Jul. 11th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 程瑶, 韩熠垚, 韩杰杰, 汪余哲, 谢云龙. NTP-催化协同体系净化 VOCs: 作用机制与前景[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(3): 310-325. DOI: 10.12677/amc.2025.133034

Abstract

This paper systematically reviews the research progress of low-temperature plasma (NTP) technology and its catalytic coupling system in the degradation of volatile organic compounds (VOCs). First, the definition, source, environmental and health hazards of VOCs and the limitations of traditional treatment technologies (catalytic combustion, adsorption, and biological methods) are introduced. The key influencing factors (plasma parameters, VOCs properties, reaction conditions, electrode materials and structures) and the mechanism of action of NTP degradation of VOCs are discussed in detail, and the oxidation pathways of high-energy electrons and active species ($\cdot\text{OH}$, O atoms, etc.) on different types of VOCs (aromatic hydrocarbons, oxygen-containing organic matter, and halogenated hydrocarbons) are revealed. The synergistic mechanisms of the two modes of plasma-catalytic coupling system, internal coupling (IPC) and external coupling (PPC), are further analyzed, including the regulation of plasma discharge characteristics by catalysts, the improvement of the generation and utilization efficiency of active species, and the control effect of byproducts such as ozone. Finally, the challenges faced by current technologies, such as low energy efficiency and poor long-term stability, are summarized, and the development direction of new discharge structures, composite catalyst development, and multi-technology combination is prospected.

Keywords

VOCs, NTP, Catalytic Coupling, Degradation Mechanism

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs), 世界卫生组织将其定义为熔点低于室温而沸点在 $50^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 之间的 VOCs 的总称[1]; 我国标准主要基于能否参与光化学反应来定性, 指能参与大气光化学反应的有机化合物, 或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物[2][3]。VOCs 是一类在常温下容易挥发的有机污染物, 其来源广泛, 主要分为自然源和人为源。自然源包括植被排放、农业呼吸、森林火灾等, 而人为源则涵盖汽车尾气、油气蒸发、工业排放、储运泄漏以及生活和农业活动[4][5]。在人为源中, 工业排放是 VOCs 的最大来源, 主要来自溶剂产品的使用以及化学产品的生产、运输和废物处理。这些排放具有量大、浓度范围广、污染物种类多、持续时间长等特点, 对环境质量和人类健康构成严重威胁[6][7]。

从环境角度看, VOCs 参与光化学反应, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 和有机气溶胶形成的重要前体, 会加剧光化学烟雾污染[8][9]。就人体健康而言, VOCs 成分复杂, 大多具有毒性、致癌性, 可能导致急性或慢性中毒。低浓度的 VOCs 可能引发疲劳、恶心、胸闷、呼吸急促、肺部疾病, 甚至白血病, 而高浓度或长期吸入则可能损害中枢神经系统, 造成昏迷甚至死亡[10]。根据蒸汽压和沸点, VOCs 可分为烷烃、芳烃、卤代烃、醇类等多种类型, 其中苯、甲醛等已被国际癌症研究机构列为明确致癌物[11]。

在全球范围内, 针对 VOCs 的治理, 催化燃烧法、吸附法和生物法是目前应用较为广泛的三种处理技术, 如图 1 所示[12]。然而, 这些技术在实际应用中仍面临诸多亟待解决的问题。催化燃烧法需要在高温条件下进行, 这不仅导致能耗较高, 还可能产生二噁英、 NO_x 等有害副产物, 同时其建设和运营成本

也相对较高[13][14]。吸附法虽然成本相对较低,但存在吸附剂易饱和、孔隙易堵塞的问题,这不仅可能引发二次污染,还导致吸附剂的再生率较低[15]。生物法则受限于微生物的活性,微生物的富集可能导致填料压实,对废气成分和浓度的波动适应性较差,且设备占地面积较大[16]。此外,传统技术在处理低浓度、大风量废气时效果不佳,难以满足日益严格的环保标准。迫切需要一种能够在低温下完全氧化 VOCs 的技术。

低温等离子体(NTP)技术凭借成本低廉、结构简易及适用范围广泛等优势,近年来成为国内外学者研究的热点[17]。其非平衡特性与低温下驱动物理化学反应的能力,使其作为传统热活化催化的替代技术备受关注[18][19]。然而,NTP 技术在实际应用中面临诸多挑战。其能量效率较低,在放电产生等离子体过程中,大量电能因焦耳热效应、激发态粒子非辐射跃迁等被损耗,真正用于反应的能量占比不高,这不仅推高了处理成本,还严重制约了工业化应用的进程[20]。长期稳定性方面,当处理含氯 VOCs 时,降解产生的腐蚀性气体容易侵蚀电极材料,同时反应器内积碳会改变电场分布,致使处理效率降低,影响系统的长期稳定运行。而在副产物控制上,由于反应的复杂性和非选择性,NTP 技术降解 VOCs 时会产生多种副产物,部分副产物毒性更强,尽管可以通过调控等离子体参数并借助催化剂抑制其生成,但目前对副产物生成机理和控制策略的研究尚不够深入。

为突破 NTP 技术在处理 VOCs 时高能耗、副产物污染及机理不明等瓶颈,学界展开深入研究。通过功率匹配与参数优化,不仅提升了降解效率与能量利用率,还逐步揭示等离子体降解 VOCs 的反应机制,实现对反应路径的精准调控,有效抑制有毒副产物产生[21][22]。同时,将 NTP 与催化技术协同成为重要发展方向,研究人员已探索出数十种催化剂用于 NTP 协同催化体系,通过二者优势互补,为实现 VOCs 高效、绿色降解提供了新路径[23]。

本文旨在全面回顾基于等离子体技术的 VOCs 降解最新研究进展,重点聚焦于 NTP 协同催化处理 VOCs 的机制和效果。文章主要分为两个部分:第一部分探讨单一 NTP 对 VOCs 降解的影响因素和反应机制;第二部分则深入研究 NTP 与催化剂联合降解 VOCs 的协同效应和实际应用前景。通过这些研究,本文旨在为实际工业废气的治理提供理论支持和实践指导。

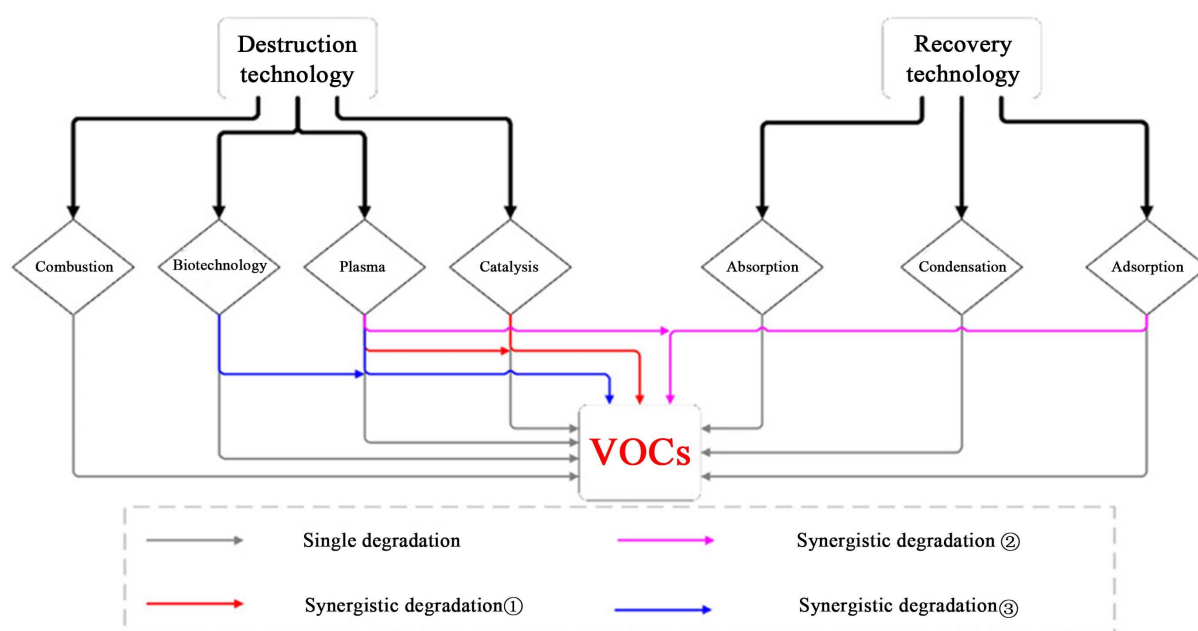


Figure 1. Tree of various methods and partial synergistic methods for removing volatile organic compounds

图 1. 去除挥发性有机化合物的各种方法和部分协同方法树

2. NTP 降解 VOCs

2.1. NTP 降解 VOCs 的关键影响因素

NTP 的产生方式多种多样, 常见的有电晕放电、介质阻挡放电等, 其示意图如图 2 [24]和图 3 [25]所示。电晕放电是气体在不均匀电场中发生的局部自持放电现象, 针 - 板放电结构最为常见。这种电极设计会使电场分布不均匀, 针尖部位的电场强度较高。当电场强度达到一定值后, 气体被电离产生等离子体[26]。介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)是一种在大气压开放环境下能产生 NTP 的放电方式。DBD 装置主要由上下两个圆形电极构成, 其中一个电极连接高压交流电, 另一个电极接地, 两个极板之间存在一层独立的绝缘介质[27]。当向高压电极输入足够高的交流电压时, 气体被击穿形成放电通道, 但由于绝缘介质的存在, 电荷会在其表面积累, 避免电流无限增大, 从而产生大面积、高能量密度的 NTP, 阻挡电介质的存在能够抑制放电转化为电弧, 从而扩展 VOCs 的处理范围, 并提高其降解效率, 这使得 DBD 非常适合大规模工业应用[28]。影响 NTP 降解 VOCs 的因素可以分为以下几个方面: 等离子体参数的影响、VOCs 性质的影响以及电极材料和结构的影响。

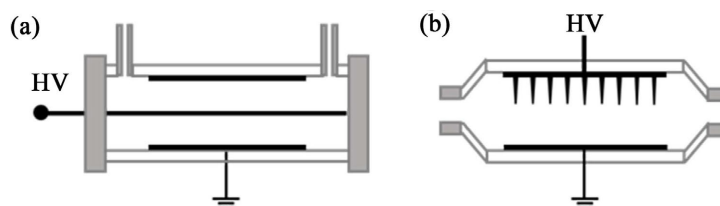


Figure 2. (a) Wire-cylinder type; (b) Needle-plate type corona discharge structure
图 2. (a) 线 - 筒式; (b) 针 - 板式电晕放电结构

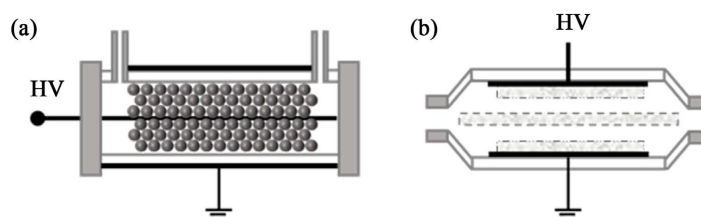


Figure 3. (a) Line-cylinder type (or packed bed type); (b) Plate-plate DBD structure
图 3. (a) 线 - 筒式(或填充床式); (b) 板 - 板式 DBD 结构

2.1.1. NTP 参数影响

施加的电压是等离子体去除 VOCs 的核心调控参数之一。在 NTP 技术中, 用于 VOCs 降解的电压范围通常为数千伏至 30 kV。当放电间隙固定时, 较高的外加电压直接对应更强的电场强度, 这一特性通过以下机制影响降解过程: 首先, 电压升高会显著提升自由电子的动能, 进而增加电子与气体分子或原子的有效碰撞概率, 加速气态物质的电离与解离; 其次, 高能电子更易破坏 VOCs 分子的化学键, 同时诱导产生大量活性物种, 推动 VOCs 的深度氧化分解。然而, 电压提升并非无限制优化路径, 需关注以下制约因素: 高电压会促进臭氧和氮氧化物生成[29] [30], 可能引发新的环境问题; 电压超过临界值时, 易诱发电弧放电或火花放电[31], 导致介电势垒击穿, 破坏等离子体反应的稳定性; 过高电压会通过气体加热和介电势垒产热, 促使能量以热能形式耗散, 降低 VOCs 去除的能量利用效率[32] [33]。因此, 在等离子体去除 VOCs 的工艺设计中, 需通过实验确定电压的最优阈值, 在保证降解效率的同时规避二次污染与能量浪费, 实现环境效益与能效的协同优化。

较高的放电频率可通过增加电子与 VOCs 分子的有效碰撞次数, 显著提升反应动力学速率。在介质阻挡放电(DBD)技术中, 用于 VOCs 降解的交流电频率范围通常为数十 Hz 至数万 Hz。由于每个周期内产生的微放电数量基本恒定, 更高的频率意味着单位时间内生成更多微放电[34]。200~450 Hz 的频率下, Subrahmanyam 等[35]发现甲苯破坏的 COx 选择性随着频率的增加而增加。Liang 等[36]的实验则发现, 甲苯去除效率在频率从 10 kHz 提升至 35 kHz 时呈上升趋势, 但能量产率同步下降, 且 VOCs 减排的能量效率随频率升高而降低。在 DBD 放电中, 高频放电的另一特性是可在固定输入功率下降低击穿电压, 这是由于高频工作时, 电介质表面的电荷积累会使 DBD 放电表现出显著的记忆电压效应[37]。综上, 放电频率的优化需综合考量降解效率、能量产率与电压特性的协同作用, 其与外加电压的匹配关系亦可能成为工艺设计的关键参数。

气体流量同样会影响降解效果, 当气体流量较低时, VOCs 分子在 NTP 反应区域的停留时间延长, 使其有更充分的机会与活性粒子发生碰撞反应, 从而显著提升降解效率。然而, 过度偏低的气体流量会导致单位时间处理量下降, 难以满足大规模工业应用的需求。随着气体流量增加, VOCs 分子的停留时间缩短, 有效反应概率降低, 进而引发降解效率的下降。因此, 合理调控 VOCs 的气体流量对其降解效能的优化具有关键意义[38]。

2.1.2. VOCs 性质影响

VOCs 的化学结构显著影响其降解难度与处理效果。从化学键能看, 含 C=C、C=O 等不饱和键的 VOCs (如 C=C 键能约 614 kJ/mol, C=O 键能约 799 kJ/mol), 因键能较低, 更易被 NTP 中高能电子、羟基自由基、氧原子等活性粒子攻击, 降解活性更高。乙烯(C₂H₄)、丙酮(C₃H₆O)等不饱和 VOCs 在相同 NTP 条件下, 降解效率显著高于饱和烷烃类物质。

相比之下, 苯系物等环状结构 VOCs 因分子内共轭 π 键形成的离域电子云(苯环共振能约 152 kJ/mol)具有特殊稳定性, 其降解更具挑战性。Nitikorn 等学者[39]对苯、甲苯、二甲苯(BTX)混合废气的研究表明: 单阶段电晕放电中, 高能电子优先攻击甲苯、二甲苯的甲基侧链 C-H 键(键能约 413 kJ/mol), 苯环因共轭 π 键稳定难以直接断裂; 而三阶段串联放电系统通过首阶段氧化侧链、后续破坏苯环共轭结构, 使苯去除率从单阶段 55%提升至 88%, 凸显了结构特性与多阶段降解策略的协同效应。

2.1.3. 反应条件的影响

湿度是影响等离子体特性的重要因素, 因背景气体通常含水。等离子体环境中, 水分子可直接参与反应或分解为高氧化性自由基, 增强分解能力。Schiorlin 等[40]对比了不同相对湿度下正负脉冲电晕放电对甲苯的去除效率, 发现正直流放电的甲苯转化率受湿度影响小, 而负直流放电的去除效率随湿度增加而提升; 脉冲电晕放电中, 40%湿度时甲苯去除效率比干燥空气高 25%。活性物种与放电特性分析表明, 湿空气中活性 O 原子和 OH 自由基占主导。

反应器温度(如附加热源)也会影响 VOCs 去除效果。Yan 等[41]研究发现, 脉冲电晕等离子体去除气态苯时, 30 kV 或 36 kV 电压下, 去除率随反应器温度升高而增加, 120℃时最高达 87%, 这与低温下反应类似燃烧过程、升温促进氧化分解有关。但 Yan 等发现 2-氯乙基乙硫醚的去除率与温度无关, 表明温度影响受 VOCs 结构制约。

2.1.4. 电极的材料和几何结构

高压电极与接地电极的材料属性是调控等离子体反应器放电特性的关键, 显著影响 VOCs 降解效能。阴极材料的功函数与二次电子发射能力直接决定放电电流密度与电场分布特性[42]。例如, Jin 等[43]对比钨、铜、钢三种高压电极材料对甲苯和二甲苯的降解性能, 发现 VOCs 去除效率与电极的二次电子发射系数呈显著正相关。Jahanmiri 等[44]研究脉冲 DBD 等离子体反应器内石脑油裂解过程, 发现不同电极材

料的工艺能效排序为: 钢 > 铝 > 黄铜 > 铁。Yao 等[45]实验证实, 搭载 MgO/NiO/Ni 复合阴极与 NiO/Ni 阴极的反应器, 其放电电流强度显著高于单一 Ni 阴极体系, 甲苯分解效率更优。

电极几何结构显著调控微放电形成过程与放电间隙电场分布。螺栓电极的尖锐边缘会引发局部电场畸变, 相较棒状或线状电极可产生更高密度的高能电子[46]。线圈电极的间隙电容低于棒状与螺栓电极, 可有效降低介质屏障层的介电损耗[47]。从尺寸效应看, 内电极直径增加会缩短放电间隙距离, 从而提升平均电场强度、促进活性物种生成; 更大的电极表面积还可增强二次电子发射能力[48]。

2.2. 等离子体降解 VOCs 作用机理

VOCs 降解与 NTP 化学反应密切相关[49]。尽管等离子体单独降解 VOCs 已被广泛研究, 但仍存在不完全氧化、生成有毒副产物等缺陷。分析 VOCs 降解产物可揭示高能电子及活性自由基与 VOCs 分子的反应路径, 进而针对性调控活性物种的浓度与分布, 这对减少有毒副产物、实现 VOCs 完全矿化具有重要意义。

2.2.1. 电子与背景气体的反应

多数研究以空气、氮气、氧气及其混合物为载气, 将 VOCs 导入 NTP 反应器, 不同气体环境降解效果差异主要由背景气体决定[50]。等离子体中复杂化学反应主要由放电产生的高能电子引发: 高能电子与背景气体分子发生非弹性碰撞, 使其激发或电离, 生成大量自由基和激发态分子。自由基因含未配对电子而反应活性极高, 可直接与 VOCs 分子作用使其化学键断裂; 激发态分子因吸收能量而化学性质活泼, 能参与反应促进 VOCs 分解。二者密度受碰撞反应速率、电子能量及横截面等参数影响。非弹性碰撞产生的活性粒子与 VOCs 分子或碎片发生复杂物理化学反应, 最终将其降解为 CO₂、水等物质。

2.2.2. 等离子体降解芳香烃类 VOCs 降解机理

甲苯作为典型芳香烃类 VOCs, 当背景气体为空气时, 高能电子与空气中 N₂、O₂ 和 H₂O 发生非弹性碰撞, 引发电离和激发过程, 产生 O⁺、O₂⁺、N⁺、N₂⁺ 等离子及 O、OH、O₃、HO₂、NO 等活性粒子[51][52]。

甲苯中苯环开环是其完全降解的关键限速步骤: 苯环共轭大 π 键赋予其高稳定性, 而断裂后 C=C 键在活性粒子冲击下键能削弱、更易断裂。VOCs 等离子体降解是多种反应协同的复杂体系, OH、O、O₂、NO 等活性粒子是开环和氧化反应的核心参与者, 通过高能电子直接碰撞氧化及·OH、·O、O₃ 等活性物种间接氧化路径实现降解[53]。

2.2.3. 等离子体降解含氧 VOCs 降解机理

以乙酸乙酯为例, 在等离子体降解含氧有机物时, 背景气体为空气时, 高能电子与空气组分反应产生的活性粒子是降解核心。高能电子碰撞引发初始解离, 生成 CH₃COO·、CH₃CH₂O·等自由基; 随后·OH、·O、O₃ 等强氧化性自由基通过加成或氢提取反应引发链式氧化, 先生成乙醛、乙酸、丙酮等初级中间产物, 再进一步氧化为甲酸、草酸等次级产物, 最终深度氧化为 CO₂ 和 H₂O [54]。

2.2.4. 等离子体降解含氯 VOCs 降解机理

卤代烃(如三氯乙烯、氯甲烷)因含卤原子, 其等离子体降解机理具有独特性。等离子体中高能电子与卤代烃分子碰撞时, 易引发键能较低的卤-碳键(C-X)断裂: 以三氯乙烯为例, C-Cl 键断裂释放 Cl 原子, 生成氯乙烯基自由基(C₂HCl₂·); Cl 原子与体系中 H₂O、H 反应生成 HCl, 氯乙烯基自由基与 O、OH 等活性粒子发生加成和氧化反应, 导致 C=C 断裂生成小分子含氧化合物[55]。含氯 VOCs 由等离子体催化后的产物如图 4 所示[56]。

卤原子脱除是降解关键步骤, 直接影响降解效率和产物毒性, 且生成的 HCl 等卤化氢气体若不及时

处理可能腐蚀设备。研究表明, 引入水蒸气可促进 HCl 吸收, 其产生的 OH 自由基还能加速卤代烃氧化降解。多卤代烃因多个卤原子逐步脱除产生多种中间产物, 且中间产物可能发生二次反应, 使降解过程更复杂[57]。

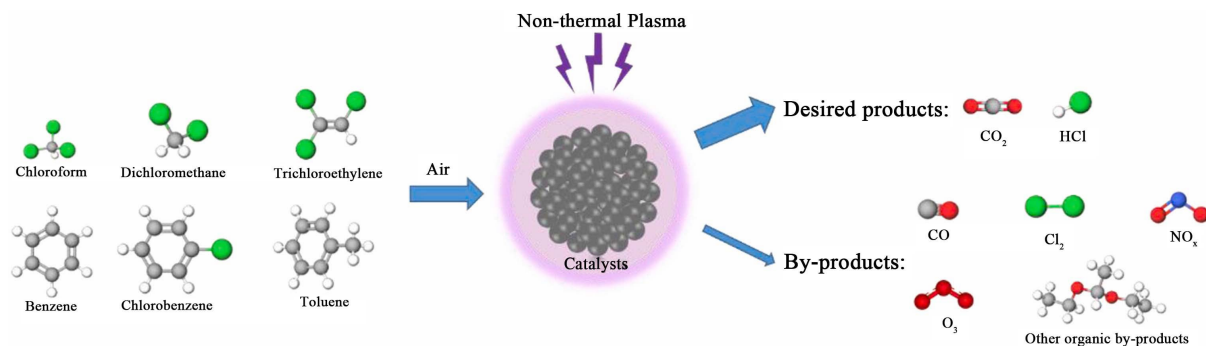


Figure 4. Schematic diagram of plasma catalysis of chlorinated VOCs

图 4. 含氯 VOCs 等离子体催化示意图

3. 用于去除 VOCs 的等离子体催化偶联

等离子体和催化工艺的结合产生了有益的效果, 等离子体和催化工艺的组合有两种不同的运行模式: 第一种是后等离子体催化(PPC), 其中催化反应器位于 NTP 反应器的下游。第二种是在等离子体催化(IPC)中, 催化剂被引入放电区, 反应发生在同一反应器中, 如图 5 所示。近年来, 将这两种技术相结合, 尤其是用于 VOCs 消除, 引起了许多研究人员的兴趣。“协同作用”一词在他们的工作中被广泛报道[58], 并与等离子体催化组合的积极作用有关。

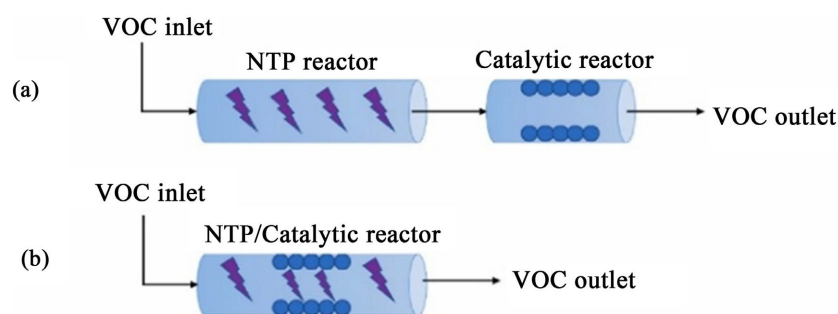


Figure 5. (a) Schematic diagram of PPC reactor; (b) Schematic diagram of IPC reactor

图 5. (a) PPC 反应器示意图; (b) IPC 反应器示意图

等离子体催化过程较为复杂, 可能涉及多种物理化学过程(如图 6 所示) [59]。经典催化中(图 6(a)), 化学反应通过 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 和 Eley-Rideal (E-R) 机制在活性相表面发生。纯等离子体过程中(图 6(b)), 气相中因等离子体电子作用发生一系列基元反应。等离子体催化情况更复杂(图 6(c)), 等离子体反应与表面反应并存, 后者不仅发生在“活性相”表面, 还可能发生在“载体”或充当放电缓和剂的阻挡材料表面。反应可能涉及反应物、产物分子及等离子体产生的中间体(产物分子参与的反应可能通过逆反应生成反应物或其他不良分子, 导致整体工艺性能下降) [60]-[62]。二次电子发射、金属局部电场增强、载体或阻挡层孔隙率等因素也至关重要——当活性相颗粒位于孔隙内时, 能否与等离子体接触取决于孔径与等离子体德拜长度的相对大小[63]-[65]。此外, 阻挡层材料(如电介质、铁电体)的电学与表面特

性对电场分布和放电类型起决定性作用[66][67]: 介电常数越高, 越易产生微放电; 低介电常数阻挡层利于形成均匀表面放电; 材料表面粗糙会增强电场“尖端”效应, 促进微放电形成。

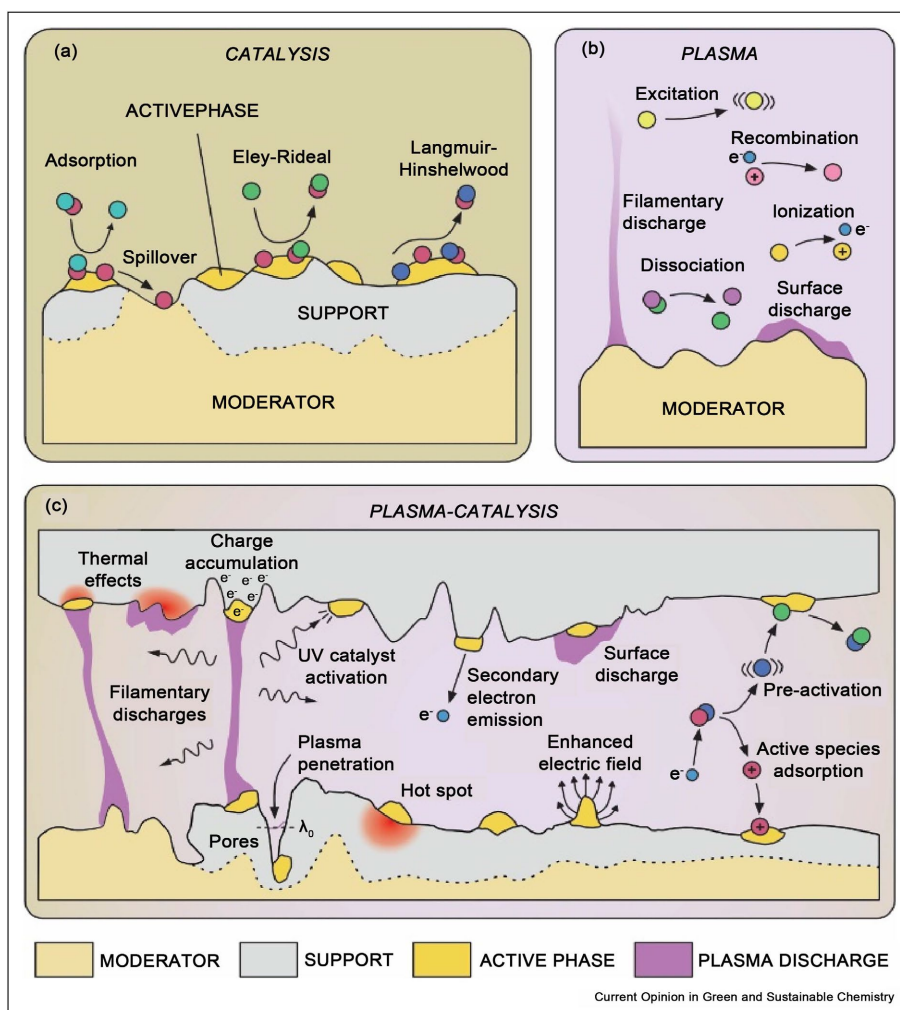


Figure 6. Schematic diagram of the physicochemical process and mechanism of plasma catalysis. (a) Classical catalysis; (b) Plasma reaction; (c) Plasma catalysis process

图 6. 等离子体催化的物理化学过程和机理示意图。(a) 经典催化; (b) 等离子体反应; (c) 等离子体催化过程

在这两个系统中, 等离子体与催化剂在挥发性有机物的降解过程中并不是各自独立的, 而是通过相互作用和协同配合来实现的。尽管这两种催化体系都能有效促进挥发性有机物的降解, 但它们的作用机制却存在显著差异。

3.1. IPC 系统中的等离子体-催化剂相互作用

在 IPC 系统中, 首先催化剂会影响等离子体的放电特性以及挥发性有机物的降解过程; 与此同时, 等离子体也会对催化剂的结构和性能产生重要影响。这种等离子体催化系统在挥发性有机物降解中的作用并不是简单的叠加, 而是通过相互促进, 从而实现理想的协同效应。IPC 系统中等离子体和催化剂之间的协同机制如图 7 所示[59]。

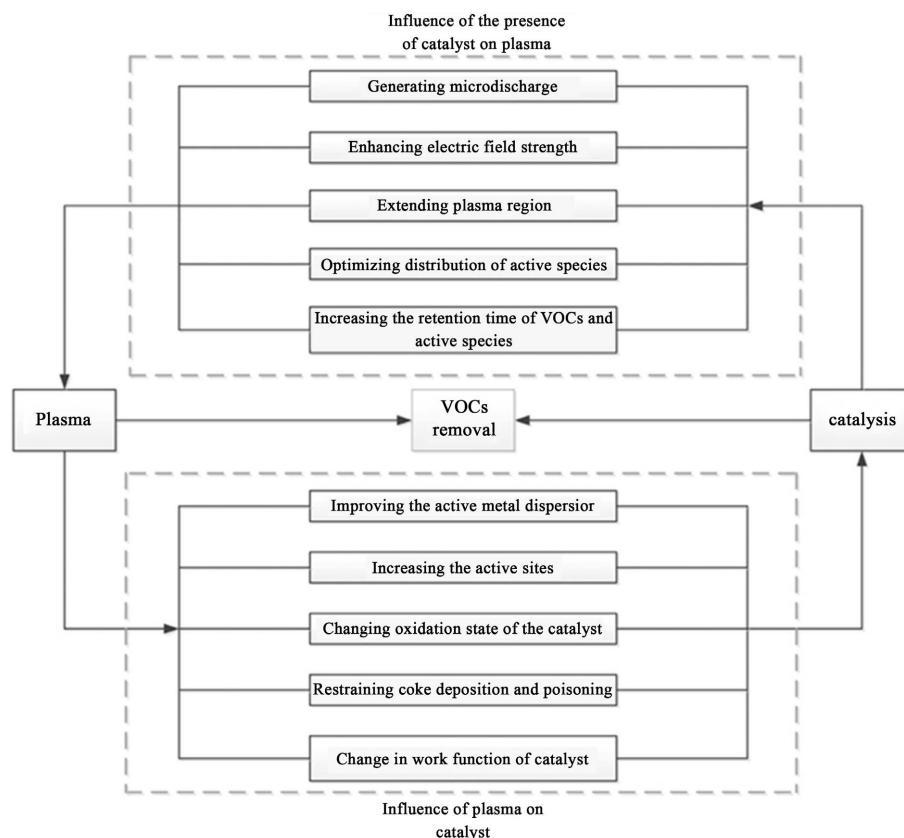


Figure 7. Plasma-catalyst interaction in in-plasma catalysis systems

图 7. 等离子体催化系统中的等离子体 - 催化剂相互作用

3.1.1. 催化剂对等离子体特性的影响

1) 产生微放电并增强电场强度

填充在等离子体区域中的催化剂, 由于表面上孔的尺寸和催化剂位置之间的间隙相对较小, 在电场的作用下, 这些特殊的尺寸点可促使微放电产生, 并作为微放电的起始点。微放电过程中形成的局部高能量区域, 使得气体分子更容易被激发与电离, 从而为等离子体反应提供更多的电子、离子、激发态分子等活性粒子, 有力地推动了反应进程, 从而提高了 VOCs 的降解效率。

Hensel 等人[68]研究通过实验与模拟结合, 发现孔隙结构在微放电过程中起着关键作用。当孔隙尺寸处于特定范围, 如 50 μm 至 80 μm 时, 微放电能实现最优的产生与分布。在微放电进程中, 会形成局部高能量区域, 气体分子在该区域更易被激发和电离。另外在对废气处理的研究中, 利用多孔陶瓷微放电处理含氮氧化物(NO_x)的废气实验里, 这种微放电促使反应进程加速, 类比于处理 VOCs, 同样可有效提高其降解效率。

IPC 系统中催化剂的存在能够改变周围电场的分布, 进而增强电场强度。较高的电场强度会加速带电粒子的运动, 提升粒子碰撞的频率与能量传递的效率, 这有助于加快等离子体中化学反应的速率, 从而推动 VOCs 的分解。因此, 在选择催化剂时, 应考虑接触角、曲率半径和介电常数等因素, 以使催化剂在更大程度上增强电场[69]。

2) 扩大等离子体区域并改变活性粒子的分布

在 IPC 系统中, 放电倾向于沿填充材料表面传导扩散, 因此催化剂的存在能够显著拓展等离子体区域范围。这一特性不仅促使系统产生更多活性粒子, 还能加速等离子体化学反应进程。另一方面, 从前

面的讨论可知, 催化剂的引入可触发微放电现象, 扩大等离子体区域, 从而有效增加高能电子的产生量。高能电子数量的提升, 显著提高了与气体分子的碰撞概率, 进而生成大量具备强氧化性的活性粒子, 对 VOCs 进行深度氧化。Kang 等人[70]使用 ICCD 和二维模拟模型来观察和模拟流光沿氧化铝颗粒表面的传播, 实验结果表明: 表面流注放电优先沿颗粒表面传播, 速度达 $10^5 \sim 10^6$ m/s, 尖端或边缘电场强度是均匀场的 3~5 倍; 颗粒填充时流注诱导跨颗粒耦合, 等离子体区域扩大 3~5 倍, OH 自由基等活性粒子浓度提高 2~3 倍。

在放电过程中, 等离子体反应会产生大量的臭氧(O_3), 而在 IPC 系统中, 处于等离子体区域内的催化剂还能够加速 O_3 分解, 将其转化为氧化性更强的氧原子等活性物种。这种转化机制不仅大幅增强了对 VOCs 的降解效率, 还能有效降低体系中 O_3 的残留浓度, 在提升净化效果的同时, 避免了 O_3 可能带来的二次污染问题, 实现了等离子体催化技术在 VOCs 治理中的高效与环保双重目标。Song 等人[71]研究对比了不同填充材料玻璃、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 5A 分子筛混合对副产物的影响, 研究发现, 当填充 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, 甲苯和丙烷的 VOCs 去除效率较玻璃填充体系提高 15%~25%, 尤其在高温(如 150°C)条件下, 去除率提升更为明显, 且 O_3 生成量显著低于玻璃填充体系。

3) 增加 VOCs 和活性物种的停留时间

催化剂能够增加 VOCs 和活性物种在反应区域的停留时间。一方面, 催化剂对 VOCs 分子具有吸附作用, 使其停留于催化剂表面或附近; 另一方面, 活性物种与催化剂相互作用时, 其运动轨迹和寿命会发生改变, 这增加了二者相互作用的时长, 促使反应更加充分地进行[72]。Roland 等人[73]填充 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的反应器中, 对 VOCs 进行降解实验。研究发现, 甲苯和丙酮的吸附容量显著高于惰性石英砂。例如, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积($200 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$)和表面羟基(-OH)基团可通过物理吸附(范德华力)和化学吸附(氢键、路易斯酸碱作用)捕获 VOCs 分子, 使其在催化剂表面的停留时间从气相的毫秒级延长至秒级。

3.1.2. 等离子体对催化剂的影响

1) 改善活性金属分散性以及活性位点

放电等离子体富含高能电子、自由基、离子等活性粒子, 这些粒子能够通过物理轰击作用于催化剂表面, 有效促进活性组分的分散。已有研究数据表明, 经等离子体处理后, 催化剂活性成分的分散率相较于处理前显著提升, 增幅可达 1.2~8.5 倍。随着催化剂分散性的增强, 催化材料的比表面积也随之扩大外[74], 当催化剂处于等离子体区域时, 高能活性粒子与催化剂表面的相互作用会促使大量活性位点生成。比表面积的增加与活性位点的产生协同作用, 极大提升了催化剂对 VOCs 及其他活性颗粒的吸附能力。这不仅显著增加了反应物分子与活性位点之间的有效碰撞概率, 还加快了表面反应速率, 最终实现催化剂对目标污染物降解效率的大幅提升。

Shi 等[75]学者研究发现, 非热等离子体(NTP)处理能使催化剂表面·OH、氧自由基含量增加, 酸性位点数量提升 15%~25%, 产生更多活性位点。以 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂为例, 其氯苯吸附容量从 0.8 mmol/g 增至 1.2 mmol/g , 与 NTP 产生的自由基协同作用, 让氯苯降解效率提高 30%~50%, 凸显了等离子体-催化剂体系治理有机污染物的优势。

2) 改变氧化态

在 IPC 系统中, 催化剂暴露于等离子体区的高活性物种环境时, 其氧化态可能发生改变并产生新的活性成分。例如, Petrović M 等[76]学者在开发等离子体改性电合成氧化铈(Plasma-CeO_2)催化剂的研究中发现, 经等离子体改性后, CeO_2 表面 Ce^{3+} 含量较未改性样品显著增加。 Ce^{3+} 的生成表明 Ce 元素从 +4 价被部分还原, 伴随氧空位的形成。作为 CeO_2 催化反应的关键活性位点, 氧空位可增强催化剂对氧气和水分子的吸附能力, 进而促进 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种的生成。

3) 抑制积碳沉积和中毒

在催化反应过程中, VOCs 的不完全反应可能导致催化剂表面形成积碳, 同时反应体系中的硫、氯等杂质亦可能引发催化剂中毒失活。值得关注的是, 等离子体中富含的氧自由基等活性物种, 能够与积碳及中毒物质发生氧化反应, 将其分解为 CO_2 、 H_2O 等小分子气体, 并使其从催化剂表面脱除, 从而有效维持催化剂的活性与稳定性, 显著延长其使用寿命。

Sajjadi 等[77]学者通过在 6 种不同反应器几何结构中, 采用 28 种催化剂开展等离子体物理化学性质研究发现, 等离子体-催化协同体系在 100 小时连续测试中始终保持高催化活性, 而传统热催化体系则因积碳问题显著失活。这一稳定性差异揭示了等离子体独特的动态清洁效应——即通过持续清除催化剂表面吸附的杂质(如积碳前驱体、硫/氯化物等), 该效应可能普遍适用于多种催化剂中毒机制。以含硫 VOCs 反应为例, 等离子体可通过类似机制抑制硫物种在催化剂表面的吸附累积, 确保活性位点的可及性, 进而维持催化性能的长效稳定。

4) 改变功函数

催化剂的功函数对其表面状态高度敏感。在等离子体作用下, IPC 系统中催化剂的表面氧化态、缺陷结构及吸附物种等物理化学性质会发生改变, 进而影响功函数并最终作用于催化性能[58]。此外, 当 IPC 系统运行时, 催化剂表面会产生电势, 该电势可通过类似“非法拉第电化学修饰”机制调控功函数——如公开文献指出, 在固体电解质的金属催化膜上施加电压或电流, 可通过改变电子能级分布提升金属表面功函数, 进而增强催化活性。

在 IPC 系统中, 等离子体与催化剂构成相互作用的协同体系。尽管已有研究为两者协同降解挥发性有机物(VOCs)的机制提供了初步见解, 但仍存在诸多关键科学问题亟待深入探究。具体而言, 以下方向亟需突破: 等离子体与催化剂间的微观作用机制、协同降解路径的调控机制、降解效能的优化策略, 以及催化剂与等离子体反应器的长效稳定性机制等。这些未知领域的探索将为 IPC 技术的工业化应用奠定理论基础。

3.2. PPC 系统中的等离子体-催化剂相互作用

与 IPC 系统不同, PPC 系统中, 等离子体区域与催化剂区域相互分离。受此结构影响, 放电产生的短寿命活性颗粒(如羟基自由基、原子态氧)在迁移至催化剂区前便淬灭, 仅 O_3 等长寿命活性物种可抵达催化剂填充床。这使得 PPC 系统中两者作用机制清晰: 短寿命活性颗粒在等离子体区将 VOCs 降解为醛、酮等活性中间体; 长寿命物种扩散至催化剂表面, 活化形成强氧化活性氧物种。如 Sultana 等人[78]采用 DBD 等离子体与 CeO_2 催化剂联用的 PPC 工艺降解三氯乙烯(TCE), TCE 在等离子体区解离为 $\text{CCl}_3\cdot$ 等, 气相反应生成 C_2Cl_4 后扩散至 CeO_2 表面被氧化为 CO_2 , 活性颗粒同步补充表面氧空位、促进催化剂再生。

PPC 系统在解决臭氧污染问题上优势显著。以 O_2 为背景气体降解 VOCs 时, 传统等离子体易产生臭氧污染, 而 PPC 系统通过催化剂将 O_3 高效分解为原子氧, 既拓展氧化反应空间, 又降低尾气臭氧浓度。尽管其降解效率略逊于 IPC 系统, 但在臭氧消耗方面表现突出。Liu 等学者[79]构建的 NTP 与 CM/ZS 催化剂耦合的 PPC 体系, 甲苯去除率达 96%, 能量利用效率 5.8 g/kWh, 副产物生成少, 且在 5%湿度下性能稳定。

将 IPC 与 PPC 系统组合联用, 可提升 VOCs 降解效率并降低臭氧残留。如 Xin 等学者[80]构建的 IPC-PPC 组合式反应器, 通过调控银基催化剂氧空位浓度, 实现甲苯矿化率 91%、臭氧残留量低于 0.05 ppm。

综上, IPC 和 PPC 在 VOCs 降解中各具特色。IPC 催化剂与等离子体接触紧密, 反应快, 适用于简单易降解 VOCs, 但催化剂易失活; PPC 催化剂受等离子体损伤小、寿命长, 适合复杂难降解 VOCs 深度

净化。以甲苯降解为例, IPC 初始速率快, PPC 长期运行更稳定且副产物少。二者协同机制不同, 实际应用中, 高浓度易降解 VOCs 可选 IPC, 低浓度难降解且需保护催化剂时 PPC 更优, 二者结合也为工艺创新提供了方向。

4. 结论

VOCs 的排放对环境和人体健康构成严重威胁, NTP 技术作为一种新型的 VOCs 治理方法, 展现出诸多优势, 在研究和应用方面取得了显著进展, 但也存在一些问题与挑战。

从研究进展来看, 早期验证了技术可行性, 但降解效率有限且副产物多。随着研究深入, 通过电极结构优化、电源改进以及催化剂协同等方式, 技术得到改进, 近期在催化剂协同、降解效率提升和副产物控制等关键领域取得突破, 开发出高性能复合催化剂, 实现降解效率显著提高, 有效减少副产物生成。

在降解过程中, 等离子体参数、VOCs 性质以及反应条件等因素对降解效果有着重要影响。通过调控这些因素, 可以优化降解过程, 提高降解效率和选择性。

在实际应用中, 低温等离子体技术在工业废气处理和室内空气净化领域都有应用。在工业废气处理中, 能有效降解多种 VOCs, 达到排放标准, 具有良好的经济效益和环境效益; 在室内空气净化中, 可去除甲醛、苯等污染物, 但可能产生少量臭氧等副产物, 需严格控制。

然而, 目前该技术仍面临能量效率低、长期稳定性差和副产物控制难等问题。为推动其进一步发展, 未来需在新型等离子体技术研发(如优化放电电极结构和介质材料、改进滑动弧放电技术)、协同技术融合发展(与催化氧化、生物降解技术协同)以及拓展应用领域(电子半导体、新能源汽车电池生产等新兴领域和室内智能空气净化)等方面加大研究力度。

总体而言, 低温等离子体降解 VOCs 技术具有重要的研究价值和广阔的应用前景。通过持续的技术创新和优化, 有望克服现存问题, 为 VOCs 污染治理提供更加高效、经济、环保的解决方案, 在环境保护领域发挥更大的作用。

基金项目

本文基金项目: 金华市重点科学技术研究计划资助项目(No.2021-1-020)。

参考文献

- [1] Wang, H., Nie, L., Li, J., Wang, Y., Wang, G., Wang, J., *et al.* (2013) Characterization and Assessment of Volatile Organic Compounds (vocs) Emissions from Typical Industries. *Chinese Science Bulletin*, **58**, 724-730. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5345-2>
- [2] Hui, L., Liu, X., Tan, Q., Feng, M., An, J., Qu, Y., *et al.* (2019) VOC Characteristics, Sources and Contributions to SOA Formation during Haze Events in Wuhan, Central China. *Science of the Total Environment*, **650**, 2624-2639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.029>
- [3] Chaturvedi, S., Kumar, A., Singh, V., Chakraborty, B., Kumar, R. and Min, L. (2023) Recent Advancement in Organic Aerosol Understanding: A Review of Their Sources, Formation, and Health Impacts. *Water, Air, & Soil Pollution*, **234**, Article No. 750. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06772-0>
- [4] Li, G., Wei, W., Shao, X., Nie, L., Wang, H., Yan, X., *et al.* (2018) A Comprehensive Classification Method for VOC Emission Sources to Tackle Air Pollution Based on VOC Species Reactivity and Emission Amounts. *Journal of Environmental Sciences*, **67**, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.003>
- [5] McDonald, B.C., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Jathar, S.H., Akherati, A., Cappa, C.D., *et al.* (2018) Volatile Chemical Products Emerging as Largest Petrochemical Source of Urban Organic Emissions. *Science*, **359**, 760-764. <https://doi.org/10.1126/science.aag0524>
- [6] Guan, Y., Chen, J., Nepovimova, E., Long, M., Wu, W. and Kuca, K. (2021) Aflatoxin Detoxification Using Microorganisms and Enzymes. *Toxins*, **13**, Article 46. <https://doi.org/10.3390/toxins13010046>
- [7] Piccardo, M.T., Geretto, M., Pulliero, A. and Izzotti, A. (2022) Odor Emissions: A Public Health Concern for Health

- Risk Perception. *Environmental Research*, **204**, Article 112121. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112121>
- [8] Sillman, S. (1999) The Relation between Ozone, Nox and Hydrocarbons in Urban and Polluted Rural Environments. *Atmospheric Environment*, **33**, 1821-1845. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(98)00345-8)
- [9] Wu, W., Zhao, B., Wang, S. and Hao, J. (2017) Ozone and Secondary Organic Aerosol Formation Potential from Anthropogenic Volatile Organic Compounds Emissions in China. *Journal of Environmental Sciences*, **53**, 224-237. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.025>
- [10] Saeedi, M., Malekmohammadi, B. and Tajalli, S. (2024) Interaction of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene with Human's Body: Insights into Characteristics, Sources and Health Risks. *Journal of Hazardous Materials Advances*, **16**, Article 100459. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100459>
- [11] Chiavarini, M., Rosignoli, P., Sorbara, B., Giacchetta, I. and Fabiani, R. (2024) Benzene Exposure and Lung Cancer Risk: A Systematic Review and Meta-Analysis of Human Studies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **21**, Article 205. <https://doi.org/10.3390/ijerph21020205>
- [12] Chang, Z., Wang, C. and Zhang, G. (2020) Progress in Degradation of Volatile Organic Compounds Based on Low-Temperature Plasma Technology. *Plasma Processes and Polymers*, **17**, Article 1900131. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900131>
- [13] He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattison, S. and Hao, Z. (2019) Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews*, **119**, 4471-4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [14] Everaert, K. (2004) Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, **109**, 113-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.019>
- [15] Zhu, X., Xin, Y., Yu, L., Liu, S., Han, D., Jia, J., *et al.* (2024) Zeolite-Based Materials Eliminating Nitrogen Oxides (NO_x) and Volatile Organic Compounds (VOCs): Advances and Future Perspectives. *Catalysis Science & Technology*, **14**, 4756-4774. <https://doi.org/10.1039/d4cy00841c>
- [16] Huang, H., Xie, X., Xiao, F., Liu, B., Zhang, T., Feng, F., *et al.* (2024) A Critical Review of Deep Oxidation of Gaseous Volatile Organic Compounds via Aqueous Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, **58**, 18456-18473. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c07202>
- [17] Assadi, A.A., Bouzaza, A. and Wolbert, D. (2016) Comparative Study between Laboratory and Large Pilot Scales for VOC's Removal from Gas Streams in Continuous Flow Surface Discharge Plasma. *Chemical Engineering Research and Design*, **106**, 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.025>
- [18] Dahiru, U.H. (2023) Decomposition of Volatile Organic Compounds Using Non-Thermal Plasmas. Newcastle University.
- [19] Li, S., Dang, X., Yu, X., Abbas, G., Zhang, Q. and Cao, L. (2020) The Application of Dielectric Barrier Discharge Non-Thermal Plasma in VOCs Abatement: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **388**, Article 124275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124275>
- [20] Belkessa, N., Assadi, A.A., Bouzaza, A., Nguyen-Tri, P., Amrane, A. and Khezami, L. (2024) A Review of Non-Thermal Plasma-Catalysis: The Mutual Influence and Sources of Synergetic Effect for Boosting Volatile Organic Compounds Removal. *Environmental Research*, **257**, Article 119333. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119333>
- [21] Pangilinan, C.D.C., Kurniawan, W., Salim, C. and Hinode, H. (2015) Effect of Ag/TiO₂ Catalyst Preparation on Gas-Phase Benzene Decomposition Using Non-Thermal Plasma Driven Catalysis under Oxygen Plasma. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **117**, 103-118. <https://doi.org/10.1007/s11444-015-0920-6>
- [22] Palau, J., Assadi, A.A., Penya-Roja, J.M., Bouzaza, A., Wolbert, D. and Martínez-Soria, V. (2015) Isovaleraldehyde Degradation Using UV Photocatalytic and Dielectric Barrier Discharge Reactors, and Their Combinations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **299**, 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.013>
- [23] Belkessa, N., Bouzaza, A. and Assadi, A.A. (2023) Understanding of the Synergy Effect of DBD Plasma Discharge Combined to Photocatalysis in the Case of Ethylbenzene Removal: Interaction between Plasma Reactive Species and Catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 110640. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110640>
- [24] Du, C., Gong, X. and Lin, Y. (2019) Decomposition of Volatile Organic Compounds Using Corona Discharge Plasma Technology. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **69**, 879-899. <https://doi.org/10.1080/10962247.2019.1582441>
- [25] Jang, D., Lee, H., Jeong, G. and Jang, A. (2022) Experimental Study on Particulate Matter Removal Using Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article 108625. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108625>
- [26] Tao, S., Zhu, Y., Chen, C., Liu, J., Chen, M. and Shanguan, W. (2022) Removal of Air Pollutant by a Spike-Tubular Electrostatic Device: Multi-Stage Direct Current Corona Discharge Enhanced Electrostatic Precipitation and Oxidation Ability. *Process Safety and Environmental Protection*, **165**, 347-356. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.069>

- [27] Abou Saoud, W., Assadi, A.A., Kane, A., Jung, A., Le Cann, P., Gerard, A., *et al.* (2020) Integrated Process for the Removal of Indoor VOCs from Food Industry Manufacturing: Elimination of Butane-2,3-Dione and Heptan-2-One by Cold Plasma-Photocatalysis Combination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **386**, Article 112071. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112071>
- [28] Li, S., Li, Y., Yu, X., Dang, X., Liu, X. and Cao, L. (2022) A Novel Double Dielectric Barrier Discharge Reactor for Toluene Abatement: Role of Different Discharge Zones and Reactive Species. *Journal of Cleaner Production*, **368**, Article 133073. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133073>
- [29] Bo, Z., Hao, H., Yang, S., Zhu, J., Yan, J. and Cen, K. (2018) Vertically-Oriented Graphenes Supported Mn₃O₄ as Advanced Catalysts in Post Plasma-Catalysis for Toluene Decomposition. *Applied Surface Science*, **436**, 570-578. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.081>
- [30] Zhang, H., Li, K., Sun, T., Jia, J., Yang, X., Shen, Y., *et al.* (2012) The Removal of Styrene Using a Dielectric Barrier Discharge (DBD) Reactor and the Analysis of the By-Products and Intermediates. *Research on Chemical Intermediates*, **39**, 1021-1035. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0664-0>
- [31] Chang, T., Shen, Z., Huang, Y., Lu, J., Ren, D., Sun, J., *et al.* (2018) Post-Plasma-Catalytic Removal of Toluene Using MnO₂-CO₃O₄ Catalysts and Their Synergistic Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **348**, 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.186>
- [32] Chang, T., Lu, J., Shen, Z., Huang, Y., Lu, D., Wang, X., *et al.* (2019) Simulation and Optimization of the Post Plasma-Catalytic System for Toluene Degradation by a Hybrid ANN and NSGA-II Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**, 107-119. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.025>
- [33] Zhu, T., Wan, Y.D., Li, J., He, X.W., Xu, D.Y., Shu, X.Q., *et al.* (2011) Volatile Organic Compounds Decomposition Using Nonthermal Plasma Coupled with a Combination of Catalysts. *International Journal of Environmental Science & Technology*, **8**, 621-630. <https://doi.org/10.1007/bf03326247>
- [34] Subedi, D.P., Joshi, U.M. and Wong, C.S. (2017) Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasmas and Their Applications. In: *Plasma Science and Technology for Emerging Economies*, Springer, 693-737. https://doi.org/10.1007/978-981-10-4217-1_13
- [35] Subrahmanyam, C., Renken, A. and Kiwi-Minsker, L. (2006) Catalytic Abatement of Volatile Organic Compounds Assisted by Non-Thermal Plasma. *Applied Catalysis B: Environmental*, **65**, 157-162. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.024>
- [36] Liang, W., Li, J., Li, J. and Jin, Y. (2009) Abatement of Toluene from Gas Streams via Ferro-Electric Packed Bed Dielectric Barrier Discharge Plasma. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 633-638. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.019>
- [37] Valdivia-Barrientos, R., Pacheco-Sotelo, J., Pacheco-Pacheco, M., Benítez-Read, J.S. and López-Callejas, R. (2006) Analysis and Electrical Modelling of a Cylindrical DBD Configuration at Different Operating Frequencies. *Plasma Sources Science and Technology*, **15**, 237-245. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/2/008>
- [38] Lu, W., Abbas, Y., Mustafa, M.F., Pan, C. and Wang, H. (2019) A Review on Application of Dielectric Barrier Discharge Plasma Technology on the Abatement of Volatile Organic Compounds. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **13**, Article No. 30. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1108-5>
- [39] Dithawat, N., Pornmai, K., Seneesrisakul, K., Ouraipryvan, P., Santikunaporn, M. and Chavadej, S. (2023) Removal of Mixed Volatile Organic Compounds of Benzene, Toluene, and Xylene in a Multistage Corona Discharge System under Excess Air. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62**, 17527-17536. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02190>
- [40] Schiorlin, M., Marotta, E., Rea, M. and Paradisi, C. (2009) Comparison of Toluene Removal in Air at Atmospheric Conditions by Different Corona Discharges. *Environmental Science & Technology*, **43**, 9386-9392. <https://doi.org/10.1021/es9021816>
- [41] Yan, X.F. and Zhen, H. (2004) Experiment and Analysis on the Treatment of Gaseous Benzene Using Pulsed Corona Discharge Plasma. *Plasma Science and Technology*, **6**, 2241-2246. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/6/2/011>
- [42] Baránková, H. and Bárdos, L. (2010) Effect of the Electrode Material on the Atmospheric Plasma Conversion of NO in Air Mixtures. *Vacuum*, **84**, 1385-1388. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.01.044>
- [43] Jin, X. (1998) Analysis of Electrode Material Effect on Organic Exhaust Gas Decomposition by Pulse Plasma. *China Environmental Science (Chinese Edition)*, **18**, 213-217.
- [44] Jahanmiri, A., Rahimpour, M.R., Mohamadzadeh Shirazi, M., Hooshmand, N. and Taghvaei, H. (2012) Naphtha Cracking through a Pulsed DBD Plasma Reactor: Effect of Applied Voltage, Pulse Repetition Frequency and Electrode Material. *Chemical Engineering Journal*, **191**, 416-425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.031>
- [45] Yao, X., Jiang, N., Li, J., Lu, N., Shang, K. and Wu, Y. (2019) An Improved Corona Discharge Ignited by Oxide Cathodes with High Secondary Electron Emission for Toluene Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **362**, 339-348. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.151>

- [46] Jiang, N., Lu, N., Li, J. and Wu, Y. (2012) Degradation of Benzene by Using a Silent-Packed Bed Hybrid Discharge Plasma Reactor. *Plasma Science and Technology*, **14**, 140-146. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/14/2/11>
- [47] Jiang, N., Lu, N., Shang, K., Li, J. and Wu, Y. (2013) Effects of Electrode Geometry on the Performance of Dielectric Barrier/Packed-Bed Discharge Plasmas in Benzene Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **262**, 387-393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.072>
- [48] Du, C., Gong, X. and Lin, Y. (2019) Decomposition of Volatile Organic Compounds Using Corona Discharge Plasma Technology. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **69**, 879-899. <https://doi.org/10.1080/10962247.2019.1582441>
- [49] He, L. and Sulkes, M. (2011) Chemical Intermediate Detection Following Corona Discharge on Volatile Organic Compounds: General Method Using Molecular Beam Techniques. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**, Article 274006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274006>
- [50] Eliasson, B. and Kogelschatz, U. (1991) Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**, 1063-1077. <https://doi.org/10.1109/27.125031>
- [51] Chang, M.B. and Chang, C. (1997) Destruction and Removal of Toluene and MEK from Gas Streams with Silent Discharge Plasmas. *AIChE Journal*, **43**, 1325-1330. <https://doi.org/10.1002/aic.690430521>
- [52] Kohno, H., Berezin, A.A., Chang, J.S., Tamura, M., Yamamoto, T., Shibuya, A., *et al.* (1998) Destruction of Volatile Organic Compounds Used in a Semiconductor Industry by a Capillary Tube Discharge Reactor. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **34**, 953-966. <https://doi.org/10.1109/28.720435>
- [53] Atkinson, R. (2000) Atmospheric Chemistry of VOCs and NOX. *Atmospheric Environment*, **34**, 2063-2101. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(99)00460-4)
- [54] Perillo, R., Ferracin, E., Giardina, A., Marotta, E. and Paradisi, C. (2019) Efficiency, Products and Mechanisms of Ethyl Acetate Oxidative Degradation in Air Non-Thermal Plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **52**, Article 295206. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab1aff>
- [55] Hu, X., Wang, Y., Tong, Z., Wang, C., Duan, E., Han, M., *et al.* (2023) Degradation of Trichloroethylene by Double Dielectric Barrier Discharge (DDBD) Plasma Technology: Performance, Product Analysis and Acute Biototoxicity Assessment. *Chemosphere*, **329**, Article 138651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138651>
- [56] Mu, Y. and Williams, P.T. (2022) Recent Advances in the Abatement of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Chlorinated-VOCs by Non-Thermal Plasma Technology: A Review. *Chemosphere*, **308**, Article 136481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136481>
- [57] Mok, Y.S., Lee, S.-B., Oh, J.-H., *et al.* (2008) Abatement of Trichloromethane by Using Nonthermal Plasma Reactors. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **28**, 663-676. <https://doi.org/10.1007/s11090-008-9151-1>
- [58] Neyts, E.C., Ostrikov, K., Sunkara, M.K. and Bogaerts, A. (2015) Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale. *Chemical Reviews*, **115**, 13408-13446. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00362>
- [59] Ruiz-Martín, M., Oliva-Ramírez, M., González-Elipe, A.R. and Gómez-Ramírez, A. (2025) Plasma Catalysis for Gas Conversion—Impact of Catalyst on the Plasma Behavior. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **51**, Article 100990. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100990>
- [60] De Meyer, R., Gorbanev, Y., Ciocarlan, R., Cool, P., Bals, S. and Bogaerts, A. (2024) Importance of Plasma Discharge Characteristics in Plasma Catalysis: Dry Reforming of Methane vs. Ammonia Synthesis. *Chemical Engineering Journal*, **488**, Article 150838. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150838>
- [61] Lefferts, L. (2024) Leveraging Expertise in Thermal Catalysis to Understand Plasma Catalysis. *Angewandte Chemie*, **136**, e202305322. <https://doi.org/10.1002/ange.202305322>
- [62] Navascués, P., Garrido-García, J., Cotrino, J., González-Elipe, A.R. and Gómez-Ramírez, A. (2023) Incorporation of a Metal Catalyst for the Ammonia Synthesis in a Ferroelectric Packed-Bed Plasma Reactor: Does It Really Matter? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 3621-3632. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05877>
- [63] Gorky, F., Nambo, A., Carreon, M.A. and Carreon, M.L. (2023) Plasma Catalytic Conversion of Nitrogen and Hydrogen to Ammonia over Silico Alumino Phosphate (SAPO) Zeolites. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **44**, 1357-1368. <https://doi.org/10.1007/s11090-023-10397-w>
- [64] Van Duc Long, N., Pourali, N., Lamichhane, P., Mohsen Sarafraz, M., Nghiep Tran, N., Rebrov, E., *et al.* (2024) Catalytic Ammonia Formation in a Microreaction Chamber with Electrically Intensified Arc Plasma. *ChemCatChem*, **16**, e202400005. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400005>
- [65] Wang, J., Zhang, K., Bogaerts, A. and Meynen, V. (2023) 3D Porous Catalysts for Plasma-Catalytic Dry Reforming of Methane: How Does the Pore Size Affect the Plasma-Catalytic Performance? *Chemical Engineering Journal*, **464**, Article 142574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142574>
- [66] Vervloedt, S.C.L. and von Keudell, A. (2024) Ammonia Synthesis by Plasma Catalysis in an Atmospheric RF Helium

- Plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, **33**, Article 045005. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ad38d6>
- [67] Zhu, X., Liu, J., Hu, X., Zhou, Z., Li, X., Wang, W., *et al.* (2022) Plasma-Catalytic Synthesis of Ammonia over Ru-Based Catalysts: Insights into the Support Effect. *Journal of the Energy Institute*, **102**, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.02.014>
- [68] Hensel, K., Katsura, S. and Mizuno, A. (2005) DC Microdischarges Inside Porous Ceramics. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33**, 574-575. <https://doi.org/10.1109/tps.2005.845389>
- [69] Takuma, T. (1991) Field Behaviour at a Triple Junction in Composite Dielectric Arrangements. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **26**, 500-509. <https://doi.org/10.1109/14.85123>
- [70] Kang, W.S., Kim, H., Teramoto, Y., Ogata, A., Lee, J.Y., Kim, D., *et al.* (2018) Surface Streamer Propagations on an Alumina Bead: Experimental Observation and Numerical Modeling. *Plasma Sources Science and Technology*, **27**, Article 015018. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa7d0>
- [71] Song, Y., Kim, S., Choi, K. and Yamamoto, T. (2002) Effects of Adsorption and Temperature on a Nonthermal Plasma Process for Removing VOCs. *Journal of Electrostatics*, **55**, 189-201. [https://doi.org/10.1016/s0304-3886\(01\)00197-8](https://doi.org/10.1016/s0304-3886(01)00197-8)
- [72] Feng, X., Liu, H., He, C., Shen, Z. and Wang, T. (2018) Synergistic Effects and Mechanism of a Non-Thermal Plasma Catalysis System in Volatile Organic Compound Removal: A Review. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 936-954. <https://doi.org/10.1039/c7cy01934c>
- [73] Roland, U., Holzer, F. and Kopinke, F.-D. (2002) Improved Oxidation of Air Pollutants in a Non-Thermal Plasma. *Catalysis Today*, **73**, 315-323. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00015-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00015-9)
- [74] Guo, Y., Ye, D., Chen, K., He, J. and Chen, W. (2006) Toluene Decomposition Using a Wire-Plate Dielectric Barrier Discharge Reactor with Manganese Oxide Catalyst *in Situ*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **245**, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.09.013>
- [75] Shi, X., Liang, W., Yin, G. and Liu, J. (2023) Degradation of Chlorobenzene by Non-Thermal Plasma Coupled with Catalyst: Influence of Catalyst, Interaction between Plasma and Catalyst. *Plasma Science and Technology*, **25**, Article 055506. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/acae56>
- [76] Petrović, M., Jovanović, T., Rančev, S., Kovač, J., Velinov, N., Najdanović, S., *et al.* (2022) Plasma Modified Electro-synthesized Cerium Oxide Catalyst for Plasma and Photocatalytic Degradation of RB 19 Dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article 107931. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107931>
- [77] Sajjadi, B. and Chen, W. (2023) Catalytic Non-Thermal Milli-Pulse Plasma for Methanation of CO₂ without Carbon Deposition and Catalyst Deactivation. *Chemical Engineering Journal*, **469**, Article 143428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143428>
- [78] Sultana, S., Vandenbroucke, A.M., Mora, M., Jiménez-Sanchidrián, C., Romero-Salguero, F.J., Leys, C., *et al.* (2019) Post Plasma-Catalysis for Trichloroethylene Decomposition over CeO₂ Catalyst: Synergistic Effect and Stability Test. *Applied Catalysis B: Environmental*, **253**, 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.077>
- [79] Liu, J., Zhang, F., Sun, X., Tan, T., Liu, Q., Liu, X., *et al.* (2022) Non-Thermal Plasma Coupled with CM/Z5 Catalyst for Toluene Removal. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, **34**, 171-179. <https://doi.org/10.1080/26395940.2022.2065363>
- [80] Yu, X., Li, S., Dang, X., Jiao, Y., Ren, Y. and Kou, Y. (2023) Boosting Toluene Mineralization and Ozone Decomposition in Plasma Catalytic System by Regulating the Oxygen Vacancy over Ag-Based Catalyst. *Separation and Purification Technology*, **325**, Article 124753. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124753>