

# 介孔铝耦合等离子体催化分解 CF<sub>4</sub> 研究

沈锋华, 李雨芹, 刘菀凝, 向开松, 刘 恢\*

(中南大学 冶金与环境学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** CF<sub>4</sub> 是一种强温室气体, 具有极强的热稳定性, 铝电解工业烟气是 CF<sub>4</sub> 的主要排放源。现有基于铝基催化剂的热催化技术可实现 CF<sub>4</sub> 高效分解, 但反应温度需达到 600 °C 以上。由于实际铝电解过程中烟气最高温度仅有 140 °C, 研发低温烟气 CF<sub>4</sub> 催化分解技术是铝电解行业减少温室气体排放的重要需求。针对 CF<sub>4</sub> 低温分解难题, 提出铝基催化剂耦合低温等离子体分解 CF<sub>4</sub> 的思路, 设计了富羟基介孔铝催化剂, 实现了常温(25 °C)下 CF<sub>4</sub> 的高效分解。围绕铝表面羟基位点构筑, 以异丙醇铝为铝源, 采用溶胶-凝胶法制备富羟基介孔铝, 显著提升了 CF<sub>4</sub> 的分解效率。在 CF<sub>4</sub> 浓度为 10%、流量为 10 mL/min 条件下, 介孔铝耦合等离子体对 CF<sub>4</sub> 分解效率最高可达 99%。流量提升至 50 mL/min, 最高分解效率仍可达 70%。介孔铝的强酸性位点和羟基含量分别比商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 提高 16.2% 和 118%。介孔铝表面酸碱性质点含量更高, 其中弱碱性位为 Al—OH, 强碱性位为 O<sup>2-</sup> 等活性氧。反应后, 介孔铝表面的 Al—OH 参与了 CF<sub>4</sub> 分解, 转变为 C 和 AlF<sub>3</sub> 沉积在催化剂表面, 导致孔隙堵塞, 使 CF<sub>4</sub> 分解效率下降。羟基可在 CF<sub>4</sub> 分解反应过程中提供质子, 扮演碱性位和 B 酸双重作用, 从而提高 CF<sub>4</sub> 分解性能。

**关键词:** 铝电解; CF<sub>4</sub>; 铝催化剂; 等离子体; 温室气体

中图分类号: X701

文献标识码: A

## Catalytic Decomposition of CF<sub>4</sub> by Mesoporous Aluminum Coupled with Non-Thermal Plasma

SHEN Fenghua, LI Yuqin, LIU Wannin, XIANG Kaisong, LIU Hui\*

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** CF<sub>4</sub> (tetrafluoromethane), a perfluorinated compound with high thermal stability and global warming potential, poses significant challenges via conventional catalytic decomposition route due to its robust C—F bonds and chemical inertness. Current thermal catalytic technologies, primarily using aluminum-based catalysts, have demonstrated efficient CF<sub>4</sub> decomposition but require reaction temperatures exceeding 600 °C, which is far beyond the maximum temperature of flue gas from actual aluminum electrolysis (140 °C). Consequently, there is an urgent need to develop low-temperature CF<sub>4</sub> catalytic decomposition technologies to reduce greenhouse gas emissions from the aluminum electrolysis industry. To address this challenge, researchers have proposed the strategy of coupling aluminum-based catalysts with low-temperature plasma. Notably, the hydroxyl-enriched mesoporous aluminum catalyst exhibits remarkable CF<sub>4</sub> decomposition efficiency even at room temperature (25 °C). The key to this breakthrough lies in the construction of hydroxyl sites on the aluminum surface. Hydroxyl-enriched mesoporous aluminum has been successfully prepared through sol-gel method using aluminum isopropoxide as the aluminum source, which significantly enhances CF<sub>4</sub> decomposition efficiency. Experimental results show that, under the reaction conditions of 10% CF<sub>4</sub> concentration and

收稿日期: 2024-12-15

修回日期: 2025-03-19

接受日期: 2025-03-21

DOI: 10.20078/j.ep.20250407

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2024YFC3712104)

第一作者: 沈锋华(1987—), 男, 湖北荆门人, 副教授, 主要研究方向为大气污染控制与资源化研究。E-mail: fhshen@scu.edu.cn

\*通讯作者: 刘 恢(1979—), 男, 湖南常德人, 教授, 主要研究方向为大气污染控制与资源化研究。E-mail: leolau@csu.edu.cn

10 mL/min flow rate, the highest decomposition efficiency of  $\text{CF}_4$  can reach 99% using a mesoporous aluminum catalyst coupled with plasma. Even at a flow rate of 50 mL/min, the decomposition rates can still reach 70%. These findings underscore the potential of this new catalyst in practical applications. Compared to commercial alumina, mesoporous aluminum demonstrates superior properties. Specifically, the strong acidic sites and hydroxyl content of mesoporous aluminum are 16.2% and 118% higher, respectively. The surface of mesoporous aluminum contains higher densities of acidic and basic sites, with the weak basic sites being Al—OH and strong basic sites being active oxygen species such as  $\text{O}^{2-}$ . During the  $\text{CF}_4$  decomposition reaction, the Al—OH groups on the surface of mesoporous aluminum participate in the decomposition process, transforming  $\text{CF}_4$  into carbon (C) and aluminum fluoride ( $\text{AlF}_3$ ). These products deposit on the catalyst surface, leading to pore blockage and a subsequent decrease in  $\text{CF}_4$  decomposition efficiency after prolonged reaction. The hydroxyl group plays a pivotal role in  $\text{CF}_4$  decomposition by serving as a proton donor and an active site. Its dual functionality as a Brønsted acid (B acid) and a base enhances the overall performance of  $\text{CF}_4$  decomposition. The presence of hydroxyl groups facilitates the breakdown of  $\text{CF}_4$  and improves the catalyst's stability and longevity, making it a promising solution for reducing greenhouse gas emissions from aluminum electrolysis processes in industrial applications.

**Keywords:** Aluminum electrolysis;  $\text{CF}_4$ ; Aluminum catalysts; Plasma; Greenhouse gas

## 0 引 言

四氟化碳( $\text{CF}_4$ )是一种典型的强温室气体,具有微水溶性,且无色、无味,沸点为 $-130\text{ }^\circ\text{C}$ ,熔点为 $-183.6\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[1-2]</sup>。 $\text{CF}_4$ 中C—F键的键能高达 $(543 \pm 4)\text{ kJ/mol}$ ,这一特性赋予其卓越的稳定性、低毒性、不可燃性以及在红外光谱中强烈的吸收能力<sup>[3-5]</sup>。 $\text{CF}_4$ 能够在自然环境中长期吸收长波辐射,导致全球气温上升<sup>[6]</sup>。由于其稳定性较好, $\text{CF}_4$ 被认为是全氟化碳(PFCs)中对环境潜在危害最大的气体之一<sup>[7]</sup>。尽管大气中 $\text{CO}_2$ 的排放量远高于 $\text{CF}_4$ ,但 $\text{CF}_4$ 的全球变暖潜力指数是 $\text{CO}_2$ 的6 500倍<sup>[7-9]</sup>,且在大气中寿命长达50 000年,具有较高的稳定性,因此 $\text{CF}_4$ 减排刻不容缓。 $\text{CF}_4$ 的主要排放来源为工业源,包括铝电解工业、氟化工制造、半导体工业和光电工业等<sup>[10-11]</sup>。其中,铝电解工业是 $\text{CF}_4$ 的主要排放源,其排放量占总排放量的60%。在发生阳极效应时,铝电解过程会产生浓度高达10%的 $\text{CF}_4$ <sup>[10-11]</sup>。因此,铝电解烟气中 $\text{CF}_4$ 的减排已成为温室气体减排领域的重要研究方向。

当前铝电解工业烟气中 $\text{CF}_4$ 的减排方法大致可分为3类<sup>[12-13]</sup>。第一类通过改进铝电解工艺和优化铝电解槽设备等方式降低铝电解槽中发生阳极效应的次数,从而减少 $\text{CF}_4$ 排放。第二类是分离捕集利用 $\text{CF}_4$ ,包括吸附-解吸、低温分离和膜

分离法,但这些技术仍难以在实际工业中应用。第三类是末端分解净化法,被认为是当前有效的方法,主要包括燃烧法和催化氧化法。燃烧法是利用可燃气体在高温下将 $\text{CF}_4$ 转化为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{COF}_2$ 、HF等物质,再通过洗涤器去除生成的物质。QIN等<sup>[14]</sup>利用天然气和石油气燃烧,将 $\text{CF}_4$ 转化为 $\text{CO}_2$ 和HF,但是该方法需要在 $2\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件下进行,消耗大量能源。燃烧法分解过程中会产生大量HF、二噁英等二次污染物质,且反应温度高,导致能耗和成本高。在 $\text{CF}_4$ 热分解过程中引入催化剂可显著降低反应的活化能及分解温度,提高能源利用效率,增加反应速率,然而现有催化剂仍需要在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才能维持 $\text{CF}_4$ 高效降解<sup>[15-16]</sup>。ARAKI等<sup>[17]</sup>研究了沸石对 $\text{CF}_4$ 的催化分解性能及温度对 $\text{CF}_4$ 分解产物的影响。研究发现低于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{CF}_4$ 与CaO反应生成 $\text{CaCO}_3$ ,当温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{CF}_4$ 分解为 $\text{CO}_2$ 和HF,其中HF与CaO反应生成 $\text{CaF}_2$ 。CHEN等<sup>[18]</sup>采用共沉淀法制备了铁纳米介孔催化剂MCM-41用于 $\text{CF}_4$ 分解,结果显示Fe的加入对MCM-41的催化效果有促进作用。当Fe含量超过2%时,MCM-41的表面积随着Fe含量的增加而增加,Fe浓度为5%时催化活性最高,对 $288\text{ mg/m}^3$ 浓度 $\text{CF}_4$ 的分解效率可达75%。

等离子体技术是近年来备受关注的催化分解技术,其原理是通过激发气体分子,降低其分

解反应的活化能<sup>[19-21]</sup>。等离子体可通过激发气体分子产生的活性粒子,将CF<sub>4</sub>有效分解为多种产物<sup>[22-24]</sup>。此外,目前已有许多研究报道Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耦合等离子体可用于气体分解。LU等<sup>[25]</sup>采用钾插层g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>改性γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耦合介质阻挡放电等离子体分解CO<sub>2</sub>,显著提高了等离子体的能量利用效率。ZENG等<sup>[26]</sup>用γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载Ni、Co、Cu和Mn等金属耦合介质阻挡放电等离子体(DBD)催化CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>,制备高值合成气。结果显示,CH<sub>4</sub>的转化表现出等离子体-催化协同效应,增加了能量效率并显著提高了CH<sub>4</sub>转化率,但对CO<sub>2</sub>无协同作用。综上,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为常见的催化剂材料,在许多研究中展现出高效的催化性能<sup>[27-28]</sup>。因此通过调控Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构、活性位点等耦合等离子体,有望实现在常温下低能耗分解高浓度CF<sub>4</sub>,为铝电解冶炼烟气中CF<sub>4</sub>的治理提供新的技术途径。

本文设计一种具有介孔无定形结构的铝催化剂,研究等离子体强化作用下对CF<sub>4</sub>的分解性能,并与商业Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行对比。

## 1 实验方法

### 1.1 介孔铝合成

在室温下将1g聚醚P123溶解于20mL乙醇中,同时加入1.5mL硝酸和2.04g异丙醇铝。室温搅拌6h后于60℃干燥,将得到的固体在600℃条件下煅烧5h,制得介孔铝。

### 1.2 CF<sub>4</sub>分解性能测试

CF<sub>4</sub>分解性能测试装置如图1所示。低温等离子体实验电源输出电压为0~30kV,输出频率范围为5~20kHz,最大输出功率为500W。反应器石英外管直径25mm、内管直径14mm。采用福立GC-9790II气相色谱仪对CF<sub>4</sub>的分解产物进行检测。分解测试温度控制为25℃。

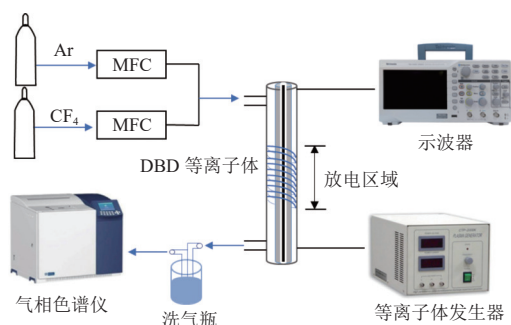


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

### 1.3 催化剂表征方法

采用场发射扫描电镜(SEM, JEOL JSM-6360LV)和透射电镜(TEM, FEI Titan G2 60-300)观察催化剂的表观形貌和微观结构。采用比表面积分析仪(BET, ASAP2020HD88)表征催化剂的比表面积与孔道结构。采用PANalytical公司Empyrean 2型X射线衍射仪(XRD)分析催化剂晶体结构。采用Micromeritics AutoChem II 2920仪器进行程序升温化学吸附NH<sub>3</sub>-TPD和CO<sub>2</sub>-TPD测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 介孔铝形貌和结构分析

采用BET对介孔铝的物理结构进行分析,见表1。介孔铝的平均孔径为9.38nm,处于2~50nm之间,属于典型的介孔材料,且比表面积为306m<sup>2</sup>/g,孔容为0.540cm<sup>3</sup>/g,远高于商业Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

表1 催化剂的比表面积、孔容、孔径对比

Table 1 Comparison of specific surface area, pore volume and pore size of catalysts

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
商业Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214	0.412	5.40
介孔铝	306	0.540	9.38

采用SEM分析介孔铝的形貌特征,如图2(a)所示。介孔铝表面存在清晰的大孔,说明其属于多孔材料。图2(b)为介孔铝的TEM图,显示介孔铝呈现典型虫孔状结构,且无明显衍射环(图2(c)),证明介孔铝呈无定形态。采用XRD分析介孔

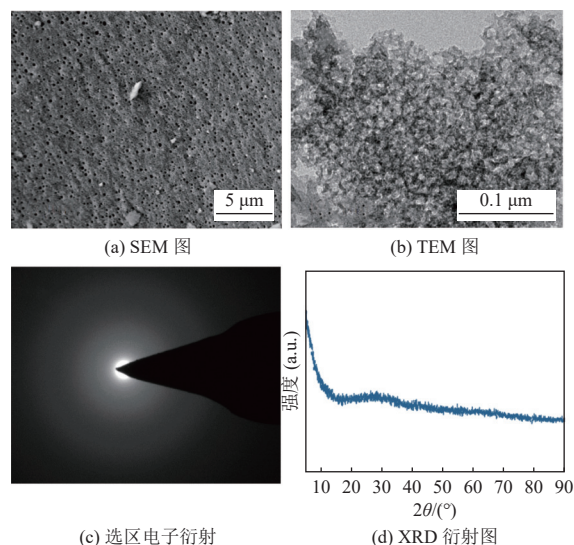


图2 介孔铝的形貌与结构分析

Fig. 2 Morphology and structure analysis of mesoporous aluminum

铝的物相结构,如图2(d)所示。结果显示,介孔铝的XRD谱图中无明显特征峰,进一步说明材料呈无定形形态。

## 2.2 CF<sub>4</sub> 分解性能测试

在烟气流量为 20 mL/min 条件下,研究了合成路径对介孔铝分解 CF<sub>4</sub> 的影响,如图3所示。首先对比了铝源对介孔铝耦合等离子体分解 CF<sub>4</sub> 的影响。发现以异丙醇铝为铝源时,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率高达 82%,比醋酸铝高 25%,而以硝酸铝作为铝源时,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率仅为 38%。异丙醇铝溶解在含有不同烷基的醇中时,会发生醇解反应产生羟基<sup>[29]</sup>,因而采用异丙醇铝制备的介孔铝表面含有更多的羟基,对 CF<sub>4</sub> 的分解效率更高。图3(b)展示了催化剂煅烧温度对 CF<sub>4</sub> 分解效率的影响。当煅烧温度为 300 °C 时,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率为 57%;煅烧温度升至 600 °C 时,分解效率升高至 82%;将煅烧温度进一步升至 800 °C 时,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率无明显变化。因此,异丙醇铝为铝源,煅烧温度为 600 °C 是介孔铝催化剂最佳的制备方法。

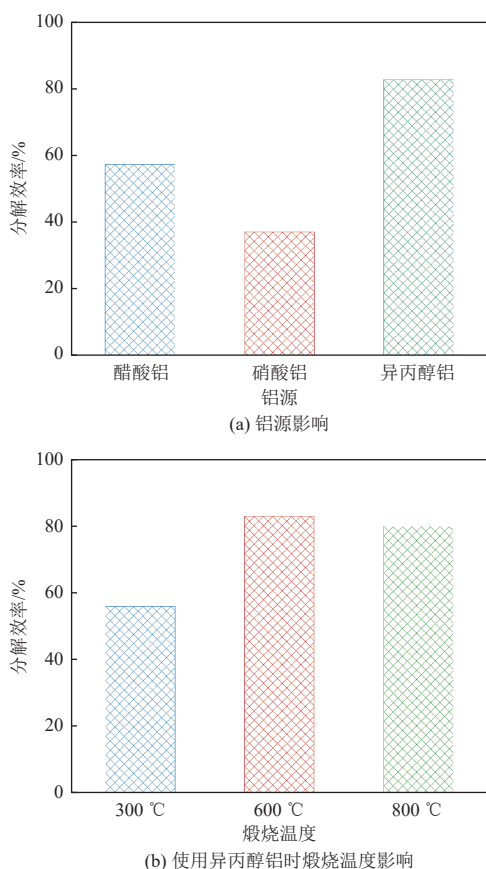


图3 不同合成条件的介孔铝对 CF<sub>4</sub> 分解效率的影响  
Fig. 3 Effects of mesoporous aluminum under different synthesis conditions on the decomposition rates of CF<sub>4</sub>

图4展示了介孔铝耦合等离子体对 CF<sub>4</sub> 的分解效率,并将其与商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行对比。实验中 CF<sub>4</sub> 浓度设定为 10%,烟气流量为 10 mL/min。研究发现,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率在 200 min 内迅速上升至 85%,而后经过约 400 min 缓慢上升至 95% 的峰值。相同条件下,商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 CF<sub>4</sub> 分解效率的峰值仅为 74%,且在 300 min 时分解效率降至 50% 以下,该水平与单独等离子体对 CF<sub>4</sub> 的分解效率相当,说明此时商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已失去催化活性。这一结果表明,介孔铝不仅在 CF<sub>4</sub> 分解能力上优于商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而且在分解稳定性方面也展现出了显著的优势。相较于商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,介孔铝具有更大的比表面积和发达的孔隙结构,可以显著减缓 C 和 F 沉积在催化剂表面带来的不利影响,因此在相同条件下介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率和使用寿命有得到显著提升。

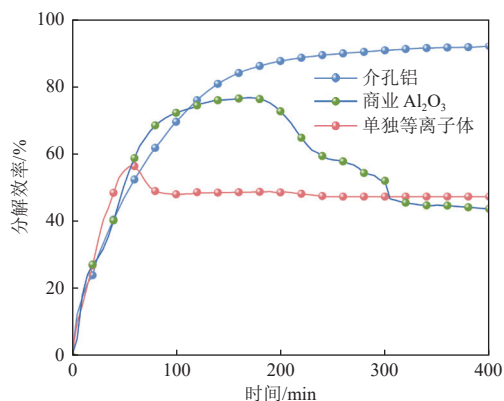


图4 介孔铝与商业 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耦合等离子体对 CF<sub>4</sub> 的分解效率对比

Fig. 4 Comparison of decomposition rates of CF<sub>4</sub> by mesoporous aluminum and commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coupled plasma

本实验研究了烟气流量对介孔铝耦合等离子体分解 CF<sub>4</sub> 性能的影响,分别在流量为 10、20 和 50 mL/min,等离子体反应器输入电压为 25 kV 的条件下,测试了 CF<sub>4</sub> 的分解效率,如图5(a)所示。烟气流量为 10 mL/min 时,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的分解效率最高可达 95%。烟气流量提升至 20 mL/min 时,介孔铝对 CF<sub>4</sub> 的最高分解效率降低至 82%,进一步提升烟气流量至 50 mL/min 时,最高分解效率显著下降至 70%。实验结果显示,随着烟气流量增加,CF<sub>4</sub> 的分解效率呈现下降趋势。如图5(b)所示,单独等离子体作用下对 CF<sub>4</sub> 的分解效率同样随烟气流量增大而降低,在烟气流量为 10

mL/min 时,  $\text{CF}_4$  的分解效率稳定在 50% 左右, 相较而言, 同等烟气流量下介孔铝对  $\text{CF}_4$  的分解效率比商业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高 21%; 而当烟气流量提升至 50 mL/min 时,  $\text{CF}_4$  稳定分解效率降低至约 30%。分解效率的下降可以归因于以下因素: 烟气流量增大后单位时间内催化剂需分解的  $\text{CF}_4$  显著增多, 因此相同时间内烟气流量较大的条件下, 催化剂表面会覆盖和沉积更多的 C 和 F。此外, 大流量下等离子场的能量会被更多  $\text{CF}_4$  消耗, 从而降低单个  $\text{CF}_4$  得到的活化能量, 使分解效率降低。

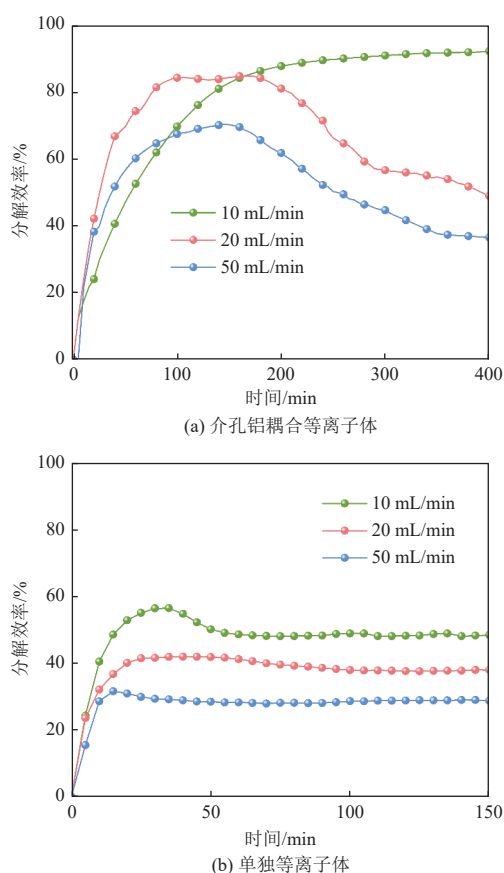


图 5 烟气流量对介孔铝耦合等离子体以及单独等离子体分解  $\text{CF}_4$  性能的影响

Fig. 5 Effect of flue gas flow rate on the decomposition rates of  $\text{CF}_4$  by mesoporous aluminum-coupled plasma as well as by plasma alone

### 2.3 $\text{CF}_4$ 分解机理解析

采用  $\text{NH}_3$ -TPD 分析了介孔铝表面酸性位点变化, 如图 6 所示。反应前介孔铝在 300~500 °C 存在一个特征峰, 对应强酸性位点, 含量为 1.79 mmol/g。反应后介孔铝表面强酸性位点含量下降到 1.11 mmol/g, 且在 100 °C 处出现属于弱酸性位点的新特征峰, 其含量为 0.35 mmol/g。结果表明

强酸性位点参与了  $\text{CF}_4$  分解反应。与介孔铝相比, 商业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{NH}_3$  脱附峰出现在更高的温度, 而强酸性位点含量为 1.54 mmol/g, 远低于介孔铝。说明介孔铝表面含有更高的强酸含量, 因而表现出更高的  $\text{CF}_4$  催化活性。

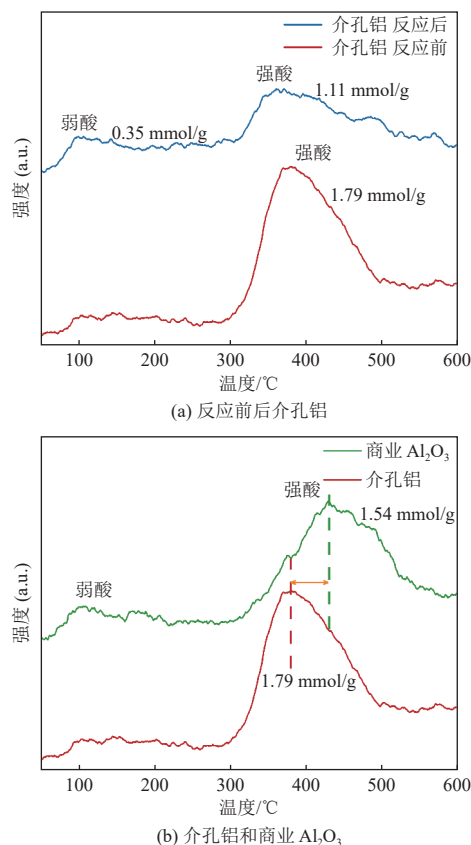


图 6 介孔铝和商业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应前后表面酸性分析

Fig. 6 Analysis of surface acid sites on mesoporous aluminum and commercial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  before and after reaction

采用  $\text{CO}_2$ -TPD 分析了反应前后介孔铝表面碱性位点变化, 如图 7 所示。介孔铝在 100 °C 和 400 °C 存在  $\text{CO}_2$  脱附峰, 分别对应于弱碱性位点和强碱性位点, 其中弱碱性位点的含量为 0.85 mmol/g, 强碱性位点含量为 0.50 mmol/g。结果显示反应后介孔铝的弱碱性位点消失, 强碱性位点含量从 0.50 mmol/g 增加到 1.76 mmol/g, 表明介孔铝表面的弱碱性位参与了  $\text{CF}_4$  分解反应。商业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面同样存在弱碱性位点和强碱性位点, 含量分别为 0.39 mmol/g 和 1.32 mmol/g, 其中弱碱含量比介孔铝低 0.46 mmol/g, 而强碱含量比介孔铝高 0.82 mmol/g。显然, 介孔铝表面更多的弱碱性位点和更少的强碱性位点使其  $\text{CF}_4$  分解性能远优于商业  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的酸性位点通常为  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Al}-\text{OH}$ , 其中  $\text{Al}^{3+}$  为 L 酸、 $\text{Al}-\text{OH}$  为 B 酸; 同

时通常存在 2 种碱性位点, 分别为羟基离子位点 (Al—OH) 和氧离子位点 ( $O^{2-}$ ),  $O^{2-}$  的碱度比 Al—OH 更强<sup>[30]</sup>。因此介孔铝表面的弱碱性位为 Al—OH, 强碱性位为  $O^{2-}$  等活性氧。Al—OH 可扮演酸性位和碱性位双重角色, 当反应过程仅给出  $H^+$  时为酸性位, 而给出一 OH 时为碱性位。酸碱位点分析结果表明, 介孔铝表面含有更高含量的羟基、弱碱性位, 其中 Al—OH 既是碱性位, 又可能在  $CF_4$  分解反应过程中提供质子, 具有碱性位和 B 酸双重作用。

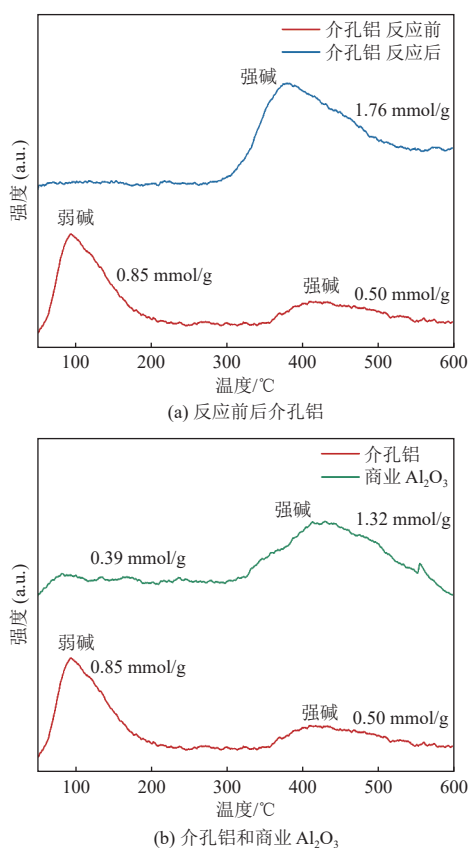


图 7 介孔铝和商业  $Al_2O_3$  反应前后表面碱性分析

Fig. 7 Analysis of surface alkaline sites on mesoporous aluminum and commercial  $Al_2O_3$  before and after reaction

### 3 结 论

本文提出铝基催化剂体耦合低温等离子分解  $CF_4$  的新思路, 首先解析了  $Al_2O_3$  耦合分解等离子体  $CF_4$  的关键因素, 在此基础上开发了表面富含羟基的介孔铝催化剂, 实现了常温下  $CF_4$  的高效分解, 并揭示了羟基和酸性位点强化  $CF_4$  分解机制。围绕铝表面羟基位点构筑, 以异丙醇铝为铝源, 采用溶胶-凝胶法制备了孔径为 9.38 nm 的富羟基介孔铝。烟气流量为 10 mL/min 时, 介孔铝

耦合等离子体对  $CF_4$  的分解效率高达 95%, 比商业  $Al_2O_3$  高 25%, 反应 400 min 后, 仍可保持 95% 以上的催化效率。烟气流量提升至 50 mL/min, 每个  $CF_4$  得到的活化能量减少, 分解效率下降至 70%。机制研究表明, 介孔铝表面含有更高强酸性位和羟基含量, 其中 Al—OH 既是碱性位, 又可能在  $CF_4$  分解反应过程中提供质子, 具有碱性位和 B 酸双重作用, 从而使介孔铝具有更优良的  $CF_4$  分解性能。

### 参考文献 (References):

- [1] MONTZKA S A, DLUGOKENCKY E J, BUTLER J H. Non- $CO_2$  greenhouse gases and climate change[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 43-50.
- [2] TENG Fei, SU Xin, WANG Xin. Can China peak its non- $CO_2$  GHG emissions before 2030 by implementing its nationally determined contribution?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12168-12176.
- [3] ZHANG Hang, LUO Tao, CHEN Yingkang, et al. Highly efficient decomposition of perfluorocarbons for over 1 000 hours *via* active site regeneration[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(46): e202305651.
- [4] RAGAN A N, KRAEMER Y, KONG W Y, et al. Evidence for C—F bond formation through formal reductive elimination from tellurium(VI) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(38): e202208046.
- [5] ANUS A, SHERAZ M, JEONG S, et al. Catalytic thermal decomposition of tetrafluoromethane ( $CF_4$ ): A review [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105126.
- [6] ZHU Jiadong, HU Jianbo, XIAO Hao, et al. Aluminum-based metal organic frameworks for greenhouse gases  $CF_4$  and  $C_2F_6$  capture with excellent capacity and selectivity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125614.
- [7] LAMB W F, WIEDMANN T, PONGRATZ J, et al. A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018[J]. *Environmental Research Letters*, 2021, 16(7): 073005.
- [8] WANG Qianjing, FENG Genfu, WANG Haijie, et al. The influence of political ideology on greenhouse gas emissions[J]. *Global Environmental Change*, 2022, 74: 102496.
- [9] WANG Xiaojian, ZHANG Hang, CHEN Yingkang, et al. Promoted  $CF_4$  decomposition *via* enhanced tricoordinated Al active sites[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2024, 4(5): 1142-1148.
- [10] LI Mengjun, ZHOU Xianbo, HE Xin, et al. Controllable  $CF_4$  plasma *in situ* modification strategy enables durable zinc metal anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

- 2023, 15(2): 3017-3027.
- [11] KIM J, FRASER P J, LI Shanlan, et al. Quantifying aluminum and semiconductor industry perfluorocarbon emissions from atmospheric measurements[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(13): 4787-4794.
- [12] STANIC N, BØ E T, SANDNES E. CO and CO<sub>2</sub> anode gas concentration at lower current densities in cryolite melt[J]. *Metals*, 2020, 10(12): 1694.
- [13] ZHANG Lizhi, WANG Xiufeng, GONG Bin. Perfluorocarbon emissions from electrolytic reduction of rare earth metals in fluoride/oxide system[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9(1): 61-65.
- [14] QIN Linbo, HAN Jun, WANG Guanghui, et al. Highly efficient decomposition of CF<sub>4</sub> gases by combustion[J]. *Scientific Research*, 2010, 126-130.
- [15] ZHANG Hang, LUO Tao, LONG Yan, et al. Identification of the active site during CF<sub>4</sub> hydrolytic decomposition over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(3): 954-963.
- [16] LUO Tao, CHEN Yingkang, LIU Kang, et al. Rational design of active sites in alumina-based catalysts to optimize antibonding-orbital occupancy for tetrafluoromethane decomposition[J]. *Environmental Science: Nano*, 2023, 10(12): 3307-3316.
- [17] ARAKI S, HAYASHI Y, HIRANO S, et al. Decomposition of tetrafluoromethane by reaction with CaO-enhanced zeolite[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(3): 103763.
- [18] CHEN C K, SHIUE A, HUANG D W, et al. Catalytic decomposition of CF<sub>4</sub> over iron promoted mesoporous catalysts[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(4): 3202-3208.
- [19] XIE Hongduan, SUN Bing, ZHU Xiaomei. Abatement of perfluorocompounds with microwave plasma in atmospheric pressure environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 765-769.
- [20] ABDELKADER FERNÁNDEZ V K, MORALES LARA F, MELGUIZO M, et al. Degree of functionalization and stability of fluorine groups fixed to carbon nanotubes and graphite nanoplates by CF<sub>4</sub> microwave plasma[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 1410-1418.
- [21] ZHOU Amin, LIU Jinglin, ZHU Bin, et al. Plasma catalytic removal of VOCs using cycled storage-discharge (CSD) mode: An assessment methodology based on toluene for reaction kinetics and intermediates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134338.
- [22] CAO Shengling, HE Xin, NIE Lanlan, et al. CF<sub>4</sub> plasma-generated LiF-Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> artificial layers for dendrite-free lithium-metal anodes[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(21): 2201147.
- [23] RADOIU M T. Studies on atmospheric plasma abatement of PFCs[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2004, 69(2): 113-120.
- [24] TSAI C H, KUO Zhaozhi. Effects of additives on the selectivity of byproducts and dry removal of fluorine for abating tetrafluoromethane in a discharge reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3): 1478-1483.
- [25] LU Na, LIU Ning, ZHANG Chuke, et al. CO<sub>2</sub> conversion promoted by potassium intercalated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst in DBD plasma system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129283.
- [26] ZENG Yuxuan, ZHU Xinbo, MEI Danhua, et al. Plasma-catalytic dry reforming of methane over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2015, 256: 80-87.
- [27] CHEN Yingkang, KAO Chengwei, LUO Tao, et al. Enhanced surface Lewis acidity of ZrO<sub>2</sub> by-HSO<sub>4</sub> for efficient CF<sub>4</sub> decomposition[J]. *Environmental Science: Nano*, 2024, 11(3): 881-888.
- [28] EL BAHY Z M, OHNISHI R, ICHIKAWA M. Hydrolysis of CF<sub>4</sub> over alumina-based binary metal oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(2): 81-91.
- [29] GRISHINA E P, KUDRYAKOVA N O, RAMENSKAYA L M. Thin-film Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on low carbon steel obtained by the Sol-gel method with different peptizing acids: Corrosion investigation[J]. *Thin Solid Films*, 2022, 746: 139125.
- [30] LEI Ganchang, ZHENG Yong, CAO Yanning, et al. Deactivation mechanism of COS hydrolysis over potassium modified alumina[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2022: 2210038.