

## 常压等离子体对柔性多孔材料表面处理均匀性的研究进展

徐雨 王超梁 覃思成 张宇 何涛 郭颖 丁可 张钰如 杨唯 石建军 杜诚然 张菁

## Treatment uniformity of atmospheric pressure plasma on flexible and porous material surface: A critical review

Xu Yu Wang Chao-Liang Qin Si-Cheng Zhang Yu He Tao Guo Ying Ding Ke Zhang Yu-Ru  
Yang Wei Shi Jian-Jun Du Cheng-Ran Zhang Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 099401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210077

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210077>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 低磁场下驻波对螺旋波等离子体均匀性的影响

Effect of standing wave on the uniformity of a low magnetic field helicon plasma

物理学报. 2017, 66(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.045201>

#### 100 MeV质子双环双散射体扩束方案设计

Design of 100-MeV proton beam spreading scheme with double-ring double scattering method

物理学报. 2019, 68(5): 054104 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181787>

#### 脉冲激光烧蚀材料等离子体反冲压力物理模型研究与应用

Research and application of plasma recoil pressure physical model for pulsed laser ablation material

物理学报. 2017, 66(13): 134205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.134205>

#### 多孔材料的温度和压强计算

Temperature and pressure calculation of porous materials

物理学报. 2017, 66(5): 056401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056401>

#### 光电离速率影响大气压空气正流注分支的机理研究

Influence of photoionization rates on positive streamer branching in atmospheric air

物理学报. 2019, 68(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190060>

#### 冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展

Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma

物理学报. 2018, 67(21): 215202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181451>

专题: 等离子体物理及其材料处理

# 常压等离子体对柔性多孔材料表面 处理均匀性的研究进展\*

徐雨<sup>1)2)3)</sup> 王超梁<sup>1)2)3)</sup> 覃思成<sup>1)</sup> 张宇<sup>1)</sup> 何涛<sup>1)</sup> 郭颖<sup>1)2)3)</sup> 丁可<sup>1)2)3)</sup>  
张钰如<sup>4)</sup> 杨唯<sup>1)2)3)</sup> 石建军<sup>1)2)3)</sup> 杜诚然<sup>1)2)3)</sup> 张菁<sup>1)2)3)†</sup>

1) (东华大学理学院, 上海 201620)

2) (东华大学, 纺织行业先进等离子体技术与应用重点实验室, 上海 201620)

3) (东华大学, 教育部磁约束核聚变研究中心, 上海 201620)

4) (大连理工大学物理学院, 大连 116024)

(2021 年 1 月 12 日收到; 2021 年 3 月 12 日收到修改稿)

柔性多孔材料在当今众多前沿科学与技术领域发挥着重要作用, 其表面改性将进一步赋予其多样和优异的表面性能, 拓展其在功能和智能可穿戴等领域的应用. 常压等离子体技术由于低温、低能耗、高效、环保、低成本、不改变材料本体特性、易于实现卷对卷制备等优势, 在应用环境、样品材料选择上展现出良好的适应性, 在低熔点柔性材料大面积低成本表面处理方面具有很好的应用前景和研究价值. 本文综述了近年来常压等离子体柔性多孔材料表面改性的几个实例及在新材料、新能源、环保、生物医学中的应用. 探讨了柔性多孔材料常压等离子体均匀处理所遇到的稳定性及渗透性的问题与挑战. 综述了本课题组在常压等离子体稳定放电、卷对卷常压等离子体多孔介质处理及内部渗透性和均匀性方面的研究工作, 介绍了本课题组在常压等离子体纳米颗粒膜沉积动力学及膜结构调控方面的突破和思路. 常压等离子体柔性多孔介质表面处理技术走向应用仍然存在诸多挑战, 需要结合常压等离子体的放电方式及特性、处理材料的结构及加工特性、等离子体和材料的相互作用等来进行综合考虑, 才能提供合理可行的解决方案.

**关键词:** 常压等离子体, 柔性多孔材料, 材料改性, 均匀性

**PACS:** 94.30.ct, 96.25.hm, 96.12.kc, 68.37.-d

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210077

## 1 引言

低温等离子体是一种适合于温度敏感材料的表面处理及微纳米结构及器件制备的反应离子技术, 是现阶段微纳米材料和器件产业制程的关键技术, 占硅基和其他半导体材料加工工艺过程约 1/3, 包括表面微纳米结构的刻蚀、薄膜沉积、元器件的封装等. 自 20 世纪 70 年代以来, 低温等离子体技术催生和引领了现代芯片制造业及信息产业的发展,

具有对温度敏感的各类基底材料适用性广、废水废气排放量小、微纳米结构可调性好、制备材料和技术扩展性强、多元技术结合性强等优势, 由于其独特的高效、低温、环保、低能耗等技术优势, 在新材料、新能源、环保和生物医学等方面获得越来越重要的应用, 是纳米绿色先进制备技术.

近年来, 随着常压低温等离子体稳定放电技术的发展, 各类常压等离子体连续表面微纳米功能化改性及薄膜沉积技术研究与应用发展迅速, 尤其适合大规模连续化工业生产进程, 已达到应用前期水

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12075054) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2232019A3-12) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jingzh@dhnu.edu.cn](mailto:jingzh@dhnu.edu.cn)

平. 从产业技术研究、发展、应用及市场发展的规律看, 低气压低温等离子体微纳米芯片产业周期长、起点高, 国际三大巨头垄断局面通过联合攻关才有望突破. 常压等离子体技术处于产业化突破前期, 融合物理、材料、能源、环保、医学和化学等学科前沿技术, 将有望在新材料、新能源、环保和生物医学等领域率先取得突破, 形成与现有绿色技术趋势相吻合的难以替代的先进技术.

## 2 常压等离子体的特点及其在柔性多孔介质表面处理中的应用

常压等离子体放电是极具应用价值的材料表面改性技术. 它利用非沉积性气体放电产生的离子、电子、自由基、激发态原子/分子等活性粒子与材料表面相互作用, 依据材料表面的物理相态和化学结构的差异, 有选择性地分解材料表面原子/分子键, 刻蚀改变被处理材料的表面物理形貌, 同时在表面引入一些微小的化学基团, 改变表面的物理/化学特性; 或者通过沉积性气体的电离、裂解、活性粒子与表面的反应沉积, 化学键接上其他原子/分子并形成薄膜, 改变被处理材料的表面物理/化学性质, 并通过沉积薄膜厚度、组分、结构和形貌的控制, 赋予被处理材料独特的功能性. 具有独特的低温、低能耗、高效、环保、低成本、不改变材料本体特性、易于实现卷对卷制备等优势, 尤其适合低熔点柔性材料的大面积低成本表面处理<sup>[1,2]</sup>.

纤维纺织材料大都可以看作柔性多孔材料, 具有良好的柔韧性、多孔性、巨大的比表面积、织造结构多变性等特点, 是常压等离子体放电表面改性技术研究应用的最重要领域, 对纤维织物亲水性、黏结性、染色性的研究已取得显著的改性和节能减排效果<sup>[3-5]</sup>. 近年来, 常压等离子体技术结合各种半导体、金属纳米材料结构应用于纺织材料, 形成各类新颖结构的柔性功能材料和器件, 在新材料、生物医学、新能源和环保等方面得到越来越广泛的应用<sup>[6,7]</sup>.

Ivanova 等<sup>[8]</sup>利用常压扩散共面表面阻挡放电 (diffusion coplanar surface barrier discharge, DCSBD) 产生的非热等离子体对聚对苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和聚丙烯 (polypropylene, PP) 纳米材料进行活化处理, 然后进行聚 L-丙交酯 (PLLA) 纳米颗粒涂敷. 如

图 1 所示, 等离子体活化处理的 PET 和 PP 织物的亲水性和渗透性得到了改善, 穿透时间方法测得的穿透时间从 400 s (未处理的聚合物) 减少到 6 s, 聚 L-丙交酯 (poly(L) lactide, PLLA) 纳米颗粒在 PET 和 PP 微纳米纤维上的分布均匀性得到改善. 这种等离子体连续活化预处理将纳米颗粒均匀输送到聚合物纤维表面, 适用于浸渍敷料生产, 在廉价、方便、快速和全自动化方面具有相当大的优势.

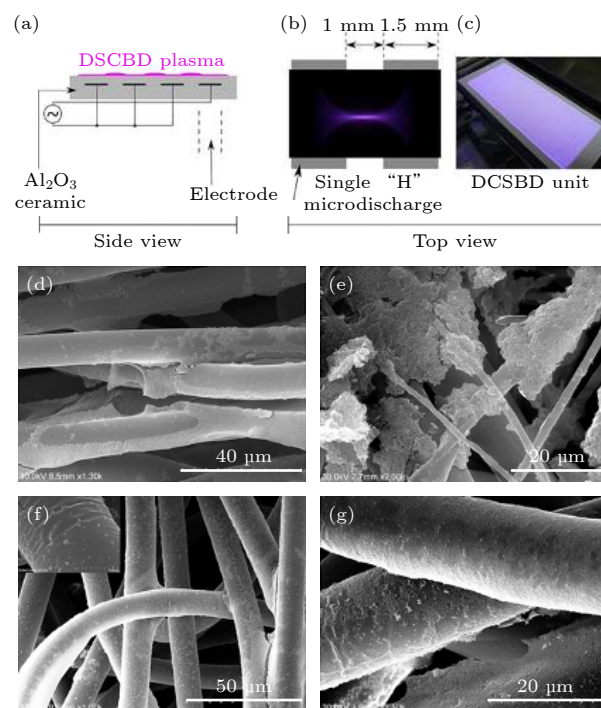


图 1 (a) DCSBD 电极系统; (b) 在开放环境下的一次“H”型微放电; (c) 在开放环境下 300 W 表面等离子体; 不同样品上印刷 PLLA 纳米颗粒的扫描电子显微镜照片, 其中 (d)–(g) 分别为 (d) 未经处理的 PET, (e) 未经处理的 PP, (f) 经等离子体处理的 PET, (g) 经等离子体处理的 PP<sup>[8]</sup>.  
Fig. 1. (a) DCSBD electrode system; (b) one H-shaped micro-discharge in ambient air; (c) surface plasma in ambient air at 300 W; scanning electron microscope images of PLLA nanoparticles printed on (d) untreated PET, (e) untreated PP, (f) plasma treated PET, and (g) plasma-treated PP<sup>[8]</sup>.

Meunier 等<sup>[9]</sup>通过采用 20 kHz 介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD), 在微纤化纤维素 (microfibrillated cellulose, MFC) 中产生许多放电细丝, 同时利用氦气和六甲基二硅氧烷为载气和前驱体气体对 MFC 做了表面改性. 通过改性后的样品表面和底部同时展现出了疏水亲油特性 (如图 2 所示), 可以应用于含油废水的去污.

Armenise 等<sup>[6]</sup>通过常压氮氧混合介质阻挡放电, 在平均孔径 300–600  $\mu\text{m}$  的聚氨酯多孔结构

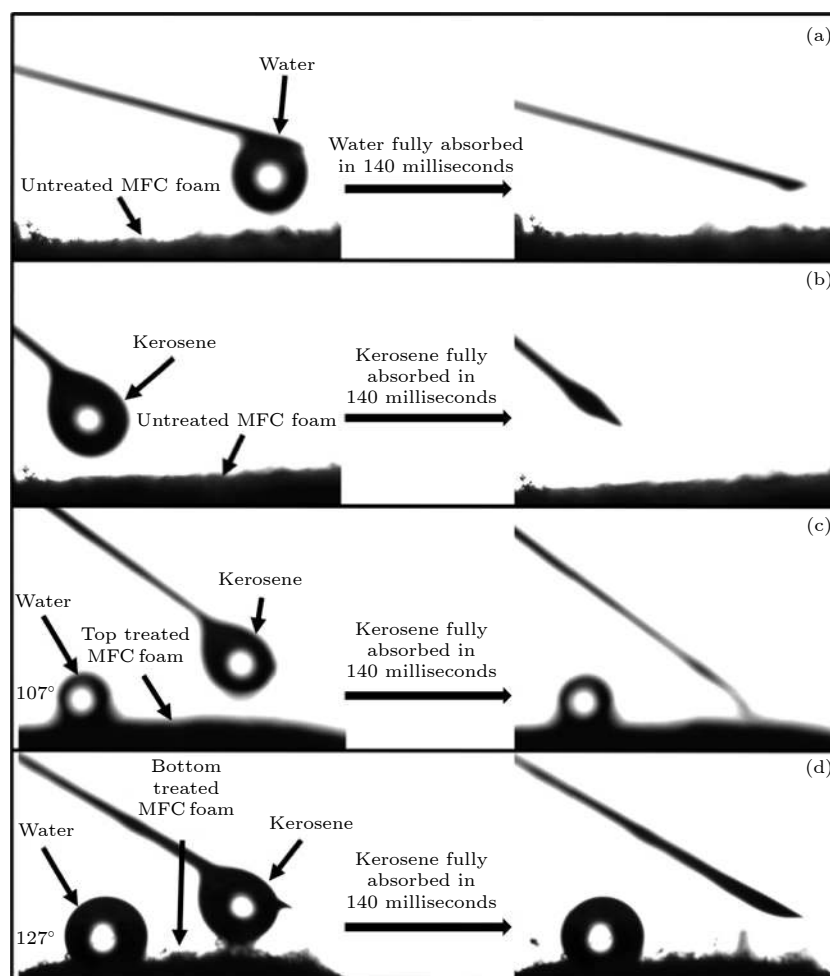


图2 未经处理的MFC泡沫与(a)水或(b)煤油的相互作用;等离子体处理的MFC泡沫(占气隙体积的一部分)与水和煤油在(c)MFC泡沫顶部和(d)底部的相互作用<sup>[9]</sup>

Fig. 2. Interaction of untreated MFC foam with either (a) water or (b) kerosene. Interaction of plasma-treated MFC foam (taking up a portion of the gas gap volume) with water and kerosene on (c) the top side and (d) the bottom side of the MFC foam<sup>[9]</sup>.

泡沫的外部和内部放电. 扫描电子显微镜观察和水接触角测量表明, 等离子体处理后的泡沫表面粗糙度和润湿性分别增加; 同时 X 射线光电子能谱分析结果表明, 含氧基多孔材料的内外表面功能化程度一致. 研究者通过  $\text{Cd}^{2+}$  吸附实验, 发现等离子体处理泡沫对水中重金属离子的吸附量提高了 10 倍多.

超级电容器又称双层电容器是一种新型储能装置, 具有充电时间短, 使用寿命长, 温度物性好, 节约能源和绿色环保等优点. Chien 等<sup>[10]</sup>研究了利用直流脉冲氮气常压等离子体射流 (atmospheric pressure plasma jet, APPJ) 处理的数十微米孔径的碳布在制备的超级电容器中的表现. 经表面处理后, 碳布的水接触角由  $144.71^\circ$  降至  $0^\circ$ . 改善的润湿性可以促进电解液渗透到多孔电极中, 从而提高电容. 未经表面处理的碳布制备的超级电容器

的比 (面) 电容为  $315.0 \text{ F/g}$  ( $55.67 \text{ mF/cm}^2$ ); 用 APPJ 表面处理的碳布制备的超级电容器的比 (面) 电容为  $580.2 \text{ F/g}$  ( $106.89 \text{ mF/cm}^2$ ). 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 表明, 碳布经 APPJ 处理后, 电极/电解液界面的电荷转移阻抗降低, 提高了超级电容器的其他性能. 经 1000 次循环伏安稳定性试验, 电容保留率为 85%.

对 PTFE 超细纤维复合微孔滤膜进行常压等离子体放电处理, 处理后的微孔滤膜对病毒、细菌等有害微生物的阻隔效率达到 99% 以上, 是非常时期医学军事必需的防护装备<sup>[11]</sup>; 通过各种等离子体表面氧化、还原、接枝、沉积处理的透明柔性电极、生物相容缓释药物载体、全聚合物压电/热电人体呼吸能量捕捉器、良好黏附强度和机械柔韧性的 Ag/PI 电极等, 可广泛应用于人体健康和检



测、全球定位、自体发电、生物组织工程材料、杂化催化、油水分离和化学传感等方面<sup>[12–20]</sup>.

综上所述,常压等离子体技术对柔性多孔介质的表面处理在柔性功能材料和器件等方面具有重要的应用价值,随着世界各国对绿色生态制备技术越来越重视,相关技术突破将快速引领纳米绿色先进制备技术的发展,并迅速形成市场规模.我国率先签署了应对全球气候变化的《巴黎协定》,对常压等离子体表面改性技术在纺织绿色先进加工及柔性纺织功能材料和器件制备方面的应用也有迫切需求.

### 3 常压等离子体柔性多孔介质表面处理的问题与挑战

常压等离子体纺织表面改性技术的应用必须解决织物内外处理效果不均匀这一难题.处理效果不均匀的根本物理机制在于纺织材料是柔性多孔介质,等离子体在其微孔内部渗透性较差<sup>[21,22]</sup>.首先,按照德拜屏蔽原理,德拜长度  $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_0 e^2}}$  (其中  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T_e$  为电子温度,  $n_0$  为等离子体内部的电子密度,  $e$  为电子电量),在常见均匀辉光放电等离子体条件下(等离子体温度和密度通常为 4 eV 和  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ),德拜长度为数百微米以上,当微孔孔隙低于该尺度时,等离子体较难在孔隙内形成,而仅仅限于介质表面.而织物大都由大量直径数十微米的单根纤维纺成毫微米直径的纱线,再按照一定结构织造而成,具有丰富的微孔.在常压非辉光放电情况下,必须提高击穿电压才能在微孔内产生等离子体放电<sup>[23,24]</sup>.但由于柔性纺织材料熔点较低、纤维直径较小的原因,容易造成织物纤维结构的破坏.所以,一般常压等离子体纺织材料表面处理时,一般都趋向于采用均匀辉光放电等离子体,但织物孔隙一般小于德拜长度,处理效果仅限于织物表面,内部处理效果差,织物比表面积大的优势难以发挥.

其次,常压等离子体平均自由程短,微孔介质比表面积大、内部孔隙小,等离子体扩散长度有限<sup>[19,21,22,25]</sup>,活性粒子相互之间及与表面碰撞频繁,尤其在反应性等离子体薄膜沉积时,活性粒子易凝聚形成数纳米至数百纳米的较大的颗粒,织物内外表面沉积层的厚度、组分、结构、形貌等更加不均匀.我们前期实验中还观察到,射频辉光放电等离

子体沉积时,这些纳米颗粒聚集悬浮在鞘层边缘,等离子体区域难以获得沉积薄膜,常压等离子体均匀沉积难度更大<sup>[26]</sup>.

同时,一般柔性介质,例如织物加工宽度可达数米、速度可达每分钟数百米以上,这种高速运行的巨量纤维聚集体的加工特点(假设孔隙率 20%,厚度 0.5 mm、宽度 100 mm 截面内纤维的数量就超过上万根),增加了获得均匀改性效果的难度.织物结构不同,等离子体改性效果的差异也比较大<sup>[27,28]</sup>.

此外,织物一般动态使用,未经处理的内部纤维很快暴露于表面,导致织物表面改性效果很快丧失.这样,由于常压等离子体和柔性微孔介质相互作用不均匀带来的内外改性效果不均匀的问题,成为制约常压等离子体纺织材料表面改性技术应用的关键.所以,必须深入了解等离子体与柔性微孔介质相互作用的机理及规律,探讨影响微孔介质内外改性均匀性的内在物理机制,才能有助于解决长期困扰常压等离子体表面改性技术在纺织行业应用的难题,提高表面改性的效果和耐久性,研制具有长效性的功能纺织材料和器件,为等离子体绿色先进制备技术在纺织节能减排和高科技纺织品领域的发展应用提供科学依据.

### 4 常压等离子体柔性多孔介质表面处理研究现状与进展

#### 4.1 常压等离子体放电模式及其物理特性

国内外应用于材料表面改性的常压等离子体的研究非常活跃.通过各种直流、交流 (communication current, AC)、射频 (radio frequency, RF)、脉冲调制射频 (pulsed-RF)、高压脉冲 (high voltage pulse, HV) 等离子体放电模拟、诊断和实验,以及各种电极形式和组合,可以获得常压辉光或者扩散型均匀放电<sup>[29–32]</sup>,减少放电不均匀对材料的损伤.典型的亚微秒或纳秒高压脉冲 ( $\mu\text{s-HV}$  或  $\text{ns-HV}$ ) 放电时间可以短至十几纳秒,脉冲放电电流密度幅值可达  $\text{A/cm}^2$ ,瞬时等离子体强度比较高,但产生的等离子体密度按时间平均比较低. 13.56 MHz 常压射频辉光放电 (radio frequency atmospheric pressure glow discharge, RF-APGD) 的击穿和维持电压都比较低,产生的等离子体密度可达  $10^{10} \text{—} 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (氩气中)<sup>[33]</sup>.本课题组在基金重点项目的

支持下,通过脉冲调制射频放电的频率及其占空比,降低了连续射频放电的热积累引起的放电不稳定性,在一定范围内获得较高的等离子体放电强度<sup>[34–36]</sup>.

图 3(a) 和图 3(b) 分别显示了脉冲调制射频辉光放电的均匀稳定放电模式 ( $\alpha$  模式) 和击穿柱状放电模式 ( $\gamma$  模式), 图 3(c) 显示的是占空比分别为 6%, 8%, 16% 和 32% 的大气压脉冲调制射频辉光放电的电流-电压特性曲线, 其中射频频率为 15 MHz, 调制频率为 500 kHz<sup>[34]</sup>. 随放电峰值电压的增加, 放电峰值电流增加, 此时放电工作在图 3(a) 所示的  $\alpha$  辉光放电模式; 当电压继续增加, 放电从均匀辉光放电的  $\alpha$  模式, 转变到图 3(b) 所示的柱状放电的  $\gamma$  模式. 每条电流-电压特性曲线的第一个点和最后一个点 (即虚线圆圈中的点) 分别对应射频放电产生时以及  $\alpha$ - $\gamma$  放电模式转变后的电压电流峰值. 当占空比为 6%, 8%, 16% 和 32% 时, 放电的  $\alpha$ - $\gamma$  模式转变电压分别为 1140, 1060, 980 和 800 V, 放电的  $\alpha$ - $\gamma$  模式转变电流分别为 424, 416, 300 和 237 mA. 随着占空比的上升, 放电的  $\alpha$ - $\gamma$  模式转变电压和  $\alpha$ - $\gamma$  模式转变电流都单调下降,  $\alpha$  放电模式的工作电流范围减少. 所以在大气压脉冲调制射频辉光放电中, 采用低占空比的方法可以在更高的放电强度下获得稳定的  $\alpha$  模式放电. 当占空比足够小时, 射频放电段只工作在放电起辉和熄灭阶段, 通过限制大气压脉冲调制射频辉光放电在起辉和熄灭阶段有助于提高放电稳定性<sup>[33]</sup>.

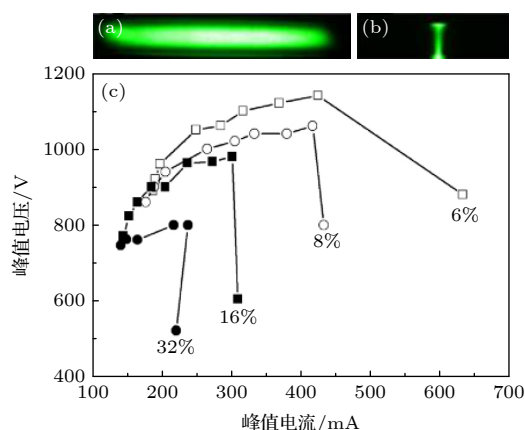


图 3 (a)  $\alpha$  模式和 (b)  $\gamma$  模式放电光学照片; (c) 不同调制脉冲占空比时大气压射频辉光放电的电流-电压特性<sup>[34]</sup>

Fig. 3. Photographs of discharge (a)  $\alpha$  mode and (b)  $\gamma$  mode; (c) current-voltage characteristics of pulse-modulated RF APGDs with different duty cycle<sup>[34]</sup>.

数值模拟和实验研究发现, 通过脉冲调制射频辉光放电与常压脉冲放电相互作用, 在常压脉冲调制射频辉光放电“关闭”段引入高压脉冲放电, 利用高压脉冲放电中产生的等离子体活性粒子 (特别是电子) 对射频放电的作用, 有效地降低了射频辉光放电的起辉和维持电压<sup>[33,37]</sup>. 图 4(a) 是脉冲调制射频放电和引入高压脉冲后的放电电流-电压特性曲线, 射频频率为 10.2 MHz, 脉冲调制射频功率的占空比是 50%, 调制频率为 10 kHz<sup>[35]</sup>. 两条曲线中电压的幅值都随放电电流的增大而增大. 同时, 在相同的放电电流下, 引入高压脉冲后射频放电的电压幅值降低了 30—40 V 左右, 说明在引入高压脉冲之后, 脉冲调制射频辉光放电的起辉和维持都更容易.

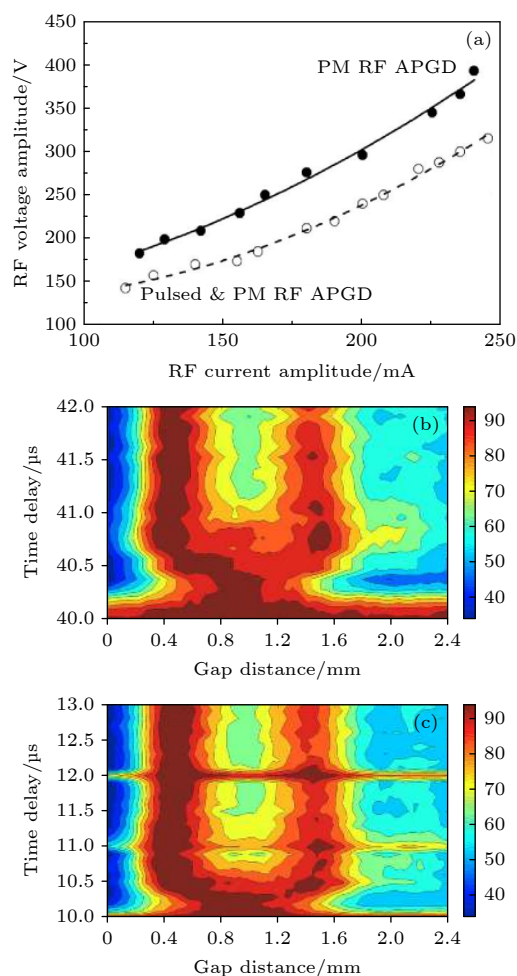


图 4 (a) 常压脉冲放电辅助脉冲调制射频辉光放电电流电压特性; 脉冲放电和射频放电段时间间隔为 (b) 40 和 (c) 10  $\mu$ s 时, 射频起辉阶段的空间结构分布随延时的变化<sup>[35]</sup>

Fig. 4. (a) Current voltage characteristics of RF discharge burst with (dash) and without (solid) pulsed discharge in pulse modulated RF APGD; temporal evolution of discharge spatial profile during RF discharge burst ignition with the time interval between pulsed discharge and RF discharge burst of (b) 40 and (c) 10  $\mu$ s<sup>[35]</sup>.

图 4(b) 和图 4(c) 分别是在高压脉冲信号关闭 40 和 10  $\mu\text{s}$  延时处, 引入脉冲调制射频放电后, 起辉阶段的空间结构分布随时间的变化 [35]. 拍摄的等离子体图像曝光时间为 100 ns, 每 100 ns 拍摄一张, 触发的零时刻是高压脉冲放电被触发的时刻. 射频功率被脉冲调制信号触发打开后, 放电从电极间距的中间开始产生, 在延时小于 40.3  $\mu\text{s}$  时, 放电空间结构分布主要呈现钟型的分布. 根据剩余电子理论, 之前脉冲放电熄灭后捕获的剩余电子在射频功率被触发打开后在电场的作用下来回振荡, 从而使得放电空间呈现出钟型的结构分布 [37,38]. 当延时时间增大到 40.6  $\mu\text{s}$  后, 放电间距中呈现出峰型的空间结构分布, 这是因为随着射频功率被触发打开, 等离子体的密度增大, 靠近电极处的鞘层开始逐渐形成 [39]. 当触发延时增大到 40.8  $\mu\text{s}$  时, 射频放电段中双峰型的空间结构分布完全形成. 因此, 整个放电起辉过程大约从 39.9 到 40.8  $\mu\text{s}$ , 经历了 0.9  $\mu\text{s}$ . 在放电的其他条件都保持不变, 脉冲放电和射频放电段之间的时间间隔缩短到 10  $\mu\text{s}$  时, 脉冲调制射频放电起辉阶段的空间结构分布随时间的变化情况如图 4(c) 所示. 整个起辉阶段放电的主要空间结构变化趋势和动力学过程都和延时 40  $\mu\text{s}$  时基本一致, 但是可以发现, 放电的空间结构分布从钟型演变到双峰型整个过程只用了

0.6  $\mu\text{s}$ , 比图 4(b) 要缩短了约 0.3  $\mu\text{s}$ . 这说明, 高压脉冲放电和射频放电段之间时间间隔的缩短对射频开启段的起辉起到了辅助作用, 高压脉冲放电和脉冲调制射频放电之间的相互影响仍可用剩余电子理论来解释.

## 4.2 常压等离子体微孔介质表面及内部放电的均匀性

常压等离子体与微孔介质相互作用的研究主要集中在无机催化剂领域, 利用各种频率电源与电极组合, 研究了等离子体放电与催化剂的孔隙尺寸、结构、介电常数等的关系, 探索在催化剂微孔内产生微放电, 协同催化剂提高对有机污染气体的处理效率 [21,23,40–42]. 等离子体在不同孔径中的放电是其对柔性微孔介质表面及内部改性均匀性的基础. 利用二维流体模型, 研究发现了不同微孔的大小对等离子体的电势分布有显著的影响 [41]. 如图 5 所示, 随着孔径从 10  $\mu\text{m}$  增至 200  $\mu\text{m}$ , 在侧壁和底部附近都观察到鞘层. 电势在孔的上部相当恒定, 但它沿孔底部附近的垂直方向以及靠近侧壁的水平方向显著下降. 这表明 200  $\mu\text{m}$  孔内有较强的微放电, 而这种现象在 10 和 20  $\mu\text{m}$  孔径时未观察到.

常压等离子体模拟研究显示 [24], 对数百微米左右孔隙的催化剂, 2–100 kV 的 AC 放电可以在

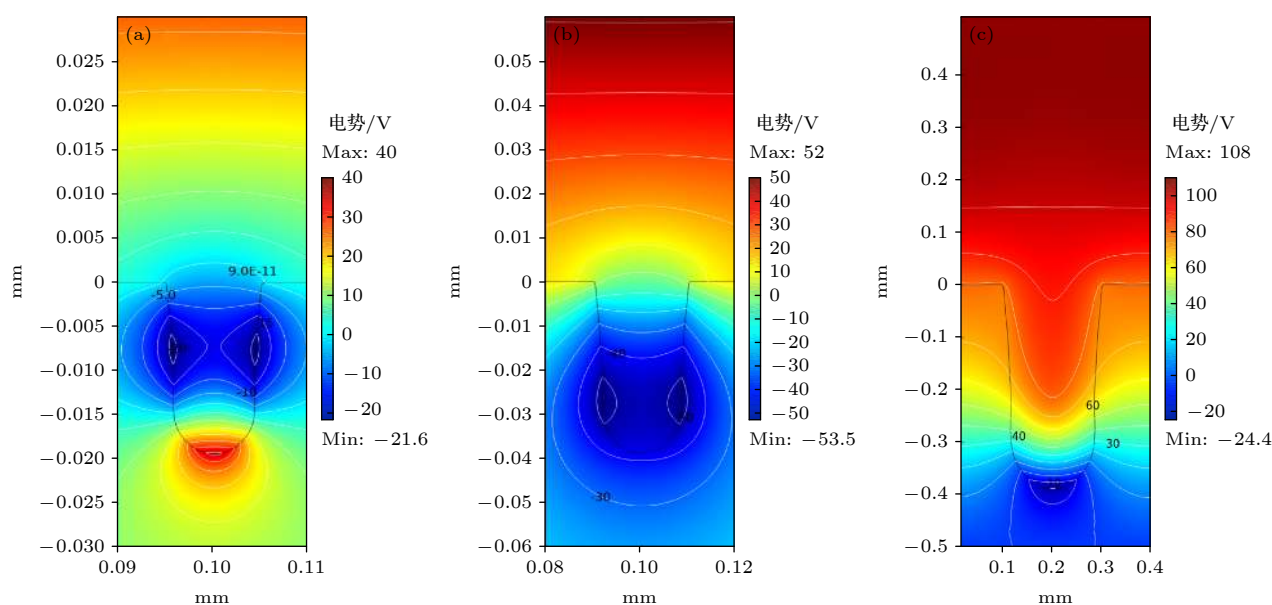


图 5 氦气 20 kV 连续放电下, 电势在不同微孔直径大小中的分布 (a) 10  $\mu\text{m}$ ; (b) 20  $\mu\text{m}$ ; (c) 200  $\mu\text{m}$ , 其中图的横纵坐标为微孔的几何尺寸, 右侧颜色条为电势大小, 单位 (V)

Fig. 5. Distributions of the potential for different pore sizes of (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 20  $\mu\text{m}$ , (c) 200  $\mu\text{m}$ , for a helium discharge sustained at 20 kV.



微孔内产生局部电场增强效应和微放电现象; 对 10 nm 以上孔隙的催化剂, 在  $10^{17}/\text{cm}^3$  较高电子密度条件下, fs 脉冲等离子体放电可以发生在孔隙周围及内部<sup>[43]</sup>. 这说明放电电源特征参数和初始电荷条件对微孔内等离子体引入有重要影响. 但模拟和实验都发现, 增加反应气体如  $\text{CO}_2$  等含量时, 放电均匀性破坏, 孔隙内的火花放电破坏了无机催化剂的绝缘性<sup>[44–46]</sup>. 对柔性微孔介质孔隙内部均匀处理而言, 必须探索更合适的等离子体放电方式和条件.

在常压等离子体和柔性微孔介质作用方面, 研究了负直流电晕诱发微孔聚四氟乙烯微放电, 微孔尺度的降低能够数倍地提高放电等离子体的强度, 但没有涉及对微孔聚四氟乙烯结构的影响问题<sup>[47]</sup>. 通过 25 kHz 的 AC 平行板和强制反应性气体扩散, 毫米尺度孔隙的三维聚氨酯多孔材料介质内部较为均匀地沉积了功能性憎水或者亲水薄膜<sup>[48,49]</sup>.

本课题组构建了由聚合物纤维单/双丝平纹筛网织物组成的微孔介质模型, 如图 6 所示为大孔隙层/小孔隙层/致密层组成的微孔介质模型示例. 筛网织物的孔隙和单丝直径均为数十至数百微米. 将不同结构的筛网织物按照一定的组合方式多层叠加压紧, 能够反映柔性微孔介质厚度、孔隙和孔隙率分布、介电常数等微孔介质结构特性, 以代表常规织物的结构特征. 通过处理沉积前后内外各层介质的表面特性变化, 以反应等离子体处理沉积的均匀性与作用机理.

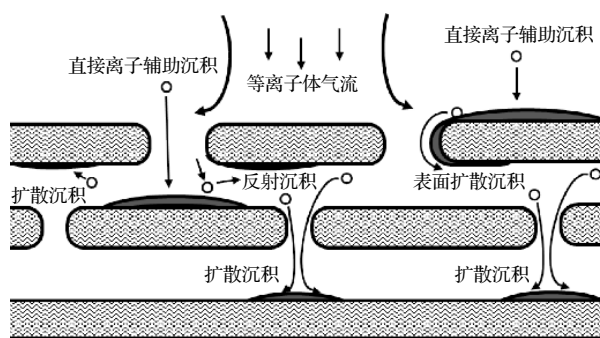


图 6 柔性微孔介质等离子体沉积模型示意图

Fig. 6. Schematic diagram of plasma deposition model for flexible microporous substrate.

图 6 上面一层开口孔隙的大小表示等离子体放电通道的尺度, 不同单/双丝直径范围对应等离子体投影面积大小. 中间一层孔隙可以小于上面一层, 用于研究表面处理沉积的结构形貌. 下面一层

孔隙可以采用和中间一层一致或者采用致密薄膜. 在上层微孔孔隙等于或者大于等离子体德拜长度时, 中间一层正对等离子体的纤维受到直接离子辅助沉积, 而反面纤维 (即投影面积下的纤维) 主要受离子反射沉积, 或者活性粒子气相扩散沉积或表面扩散沉积. 如果等离子体能够渗透微孔内部, 各层织物上下表面结构性能差异不大. 如果不能渗透微孔, 则内外层织物表面结构差异明显. 从各层织物上下表面结构特性的差异, 反映等离子体在微孔内部的渗透性及其相互作用特征.

### 4.3 柔性微孔介质涂层均匀性研究

本课题组通过 AC 和纳秒脉冲六甲基二硅氧烷  $\text{HMDSO}/\text{Ar}/\text{O}_2$  等离子体放电, 进行了卷对卷超高分子量聚乙烯微孔隔膜 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE) 的实时沉积涂层研究<sup>[50,51]</sup>. 通过棒-板不对称电极设计, 率先成功地在 UHMWPE 表面沉积了平均粒径 100 nm 左右的  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  有机无机杂化纳米颗粒膜, X 射线能谱仪 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 研究发现 12  $\mu\text{m}$  厚、200 nm 左右孔隙的 UHMWPE 隔膜内部一定深度渗入了 Si 和 O 元素, 如图 7(b) 和图 7(c) 所示. 由于纳米颗粒易团聚和高成本的因素, 商用涂层隔膜一般采用亚微米量级的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒, 粒径范围 100—600 nm, 颗粒膜涂层主要通过黏结剂涂敷于表面<sup>[51]</sup>, 如图 7(e) 和图 7(f) 所示.

尽管  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  杂化有机无机纳米颗粒薄膜涂层很薄, 为纳米量级, 但经过涂覆的 UHMWPE 隔膜由于 Si 和 O 元素渗入内部一定深度, 耐热收缩性达到商用 5  $\mu\text{m}$  厚度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒膜涂层隔膜的水平; 涂层与隔膜表面黏结牢度更好, 如图 8(a) 所示. 同时, 样品也表现了更好的吸液能力和更低的阻抗<sup>[50,51]</sup>. 但图 7(b) 和图 7(c) 所示的截面涂层均匀性分布表明, 涂层的内部渗透性还有待提高, 隔膜力学性能也有所降低. 在实验中, 观察到提高放电功率, 会导致隔膜结构一定程度的损伤. 这主要是由于 AC 常压等离子体的放电细丝对多孔介质表面有一定的轰击作用. 图 8(b) 显示了不同样品在剥离实验中的表现, 可以看出, 通过等离子体沉积的  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  杂化膜在胶带上并没有留下明显的剥离的薄膜痕迹, 而商用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层却被大量剥离到胶带上, 进一步证实了等离子体涂层在柔性多孔隔膜上黏附性的良好表现.



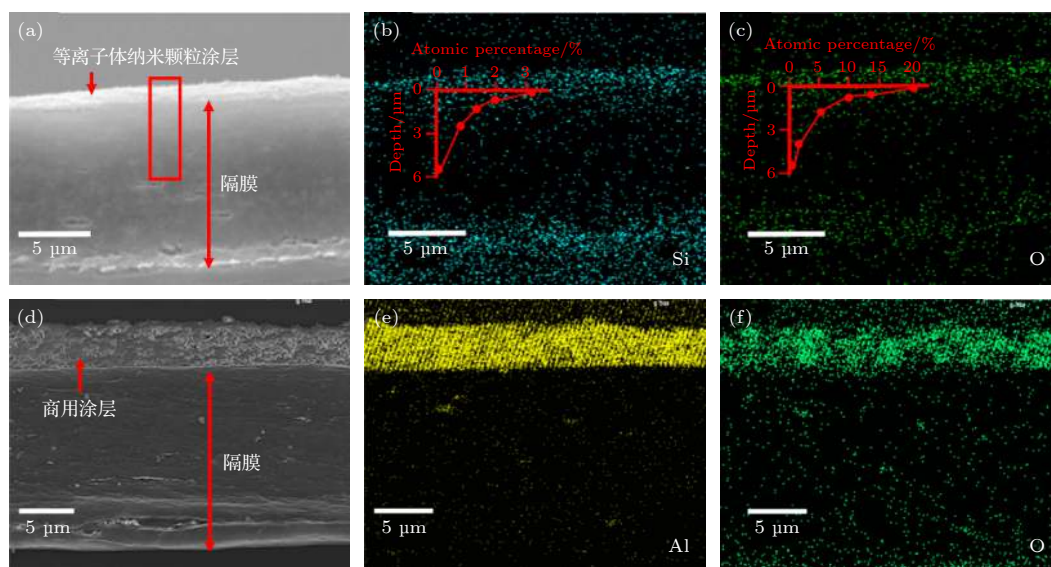


图 7 UHMWPE 隔膜截面的扫描电子显微镜 (SEM), EDS 及元素浓度分布 (a)——(c)  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  纳米颗粒膜涂层; (d)——(f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒膜涂层<sup>[51]</sup>

Fig. 7. Cross-section scanning electron microscope (SEM) images and EDS of UHMWPE: (a)–(c)  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  coating; (d)–(f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating<sup>[50]</sup>.

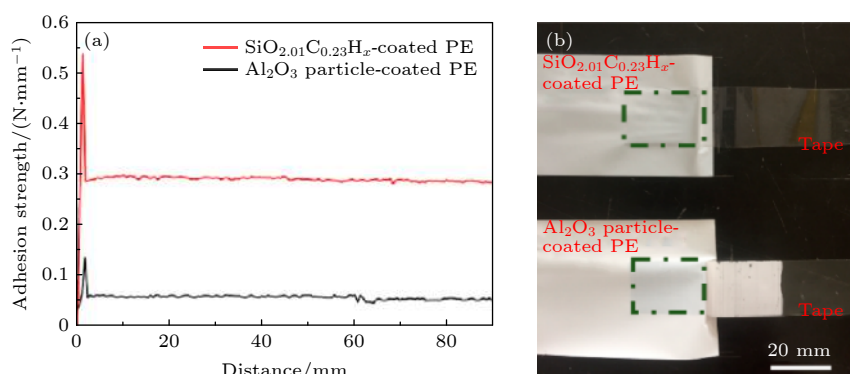


图 8 (a) 不同涂层样品的黏附强度; (b) 180° 剥离试验后的隔膜和胶带的光学照片<sup>[51]</sup>

Fig. 8. (a) Adhesion strengths of different coating samples; (b) the optical photo of the separators and tapes after the 180° peel-off test<sup>[51]</sup>.

综上, 不对称电场的 AC 常压等离子体放电可以在亚微米量级的多孔隔膜介质内部一定深度沉积上 100 nm 平均粒径和厚度的  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  杂化纳米颗粒膜, 颗粒膜和多孔介质黏结良好, 纳米量级涂覆的 UHMWPE 隔膜耐热收缩性达到和商用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒膜涂层隔膜的水平, 也表现了更好的吸液能力和更低的阻抗. 但需要研究采取更合适的放电方式和条件避免多孔介质力学性能的破坏.

#### 4.4 常压等离子体成膜过程动力学研究

除了放电模式、孔隙尺度、电极形式等对处理沉积的内外均匀性产生影响外, 通过动力学过程的研究, 可以了解等离子体表面反应或者气相反应的

程度, 从而研究影响等离子体的渗透性和均匀性的反应机理. 如图 9 所示, 采用脉冲调制射频辉光放电和激光散射成像, 本课题组率先成功地进行了常压射频等离子体  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒膜沉积过程的动力学研究<sup>[26]</sup>. 发现由于常压等离子体平均自由程短, 活性粒子极易聚集形成颗粒云并带负电, 悬浮于鞘层附近. 在周期固定的情况下调整占空比, 改变颗粒渡越到基底的时间, 在整个放电区域内获得不同粒径和孔隙分布的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒膜. 颗粒大小分布及聚集状态明显将影响其在多孔介质内部的渗透及沉积处理均匀性.

图 9(a) 是等离子体中颗粒 (亮光部分) 在随着放电 (0—0.1 s) 与熄灭 (0.1—0.2 s) 阶段的位置变

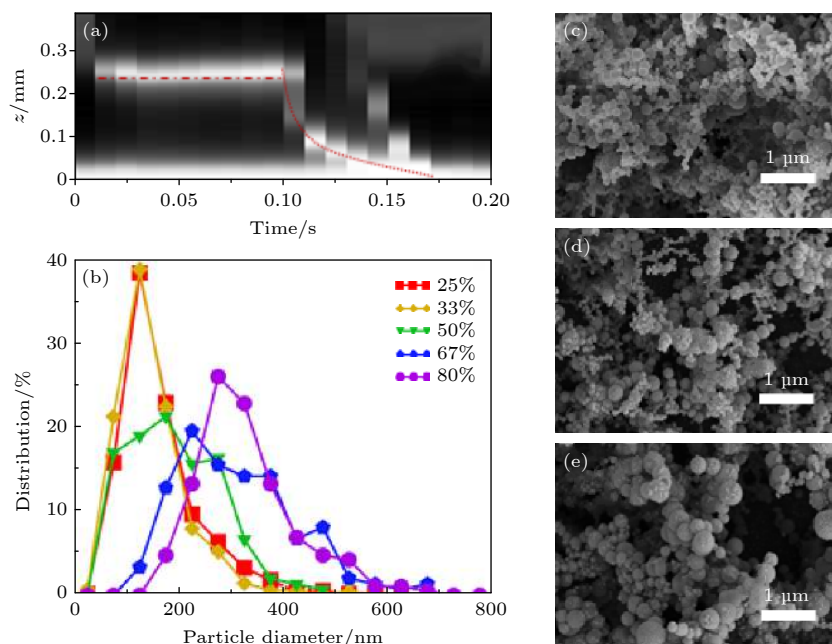


图 9 (a) 50% 占空比时鞘层悬浮颗粒随关闭时间的变化; (b) 不同占空比时纳米颗粒薄膜的粒径分布; 不同占空比时沉积纳米颗粒膜的 FE-SEM 图像, (c)—(d) 图对应的占空比分别为 (c) 33%, (d) 50%, (e) 67%<sup>[26]</sup>

Fig. 9. (a) Motion of sheath trapped particles with 50% duty cycle; (b) particle size distribution of nanoparticle films at different duty cycles; FE-SEM images of deposited nanoparticle films at different duty cycles of (c) 33%, (d) 50%, (e) 67%<sup>[26]</sup>.

化. 从图 9(a) 可以看出, 颗粒在放电过程中被鞘层限制, 聚集悬浮于基片上方, 而一旦放电停止, 颗粒开始下落至基片上. 图 9(b) 是通过调节脉冲调制等离子体占空比所得的  $\text{TiO}_2$  沉积薄膜的颗粒分布. 从图 9(b) 可以看出, 占空比越高时, 等离子体沉积薄膜的平均粒径越大, 粒径分布越宽. 这是由于占空比越高时, 渡越时间短, 颗粒在下落过程中, 大的颗粒先渡越抵达基片表面, 而小颗粒会由于下次放电开启得较早而来不及全部下落到基片表面. 图 9(c)—(e) 是占空比分别为 33%, 50% 和 67% 时沉积的纳米颗粒膜的 SEM 图像. 详细内容可以参考文献 [26].

综上所述, 放电条件和微孔介质特性极大地影响了常压等离子体与微孔介质相互作用的均匀性. 模拟结果显示<sup>[26]</sup>, 减小脉冲高压上升沿、提高电场强度、提高等离子体初始电荷密度, 可以在微纳米尺度的介质孔隙内引入等离子体. 但由于柔性纺织材料熔点低、纤维细的特点, 以及制备过程高速运行等使用限制条件, 常压等离子体柔性微孔介质表面处理对等离子体中活性粒子的种类、密度、电子能量, 以及等离子体的气体温度、放电均匀性和稳定性等都提出了更高的要求, 需要在较低气体温度、较高等离子体密度、较短作用时间等约束条件

下, 将等离子体引入柔性微孔介质内部, 并减少对织物结构的破坏. 在等离子体沉积处理时, 还需要深入研究常压反应性等离子体气相反应动力学过程以及活性粒子的聚集现象, 通过脉冲调制, 调控气相粒子的沉降及其粒径分布, 以及活性粒子在微孔内部的碰撞、扩散、黏附、表面扩散等过程对沉积薄膜结构特性的影响, 才能在孔隙内部获得均匀的反应和结构形貌可控沉积.

## 5 结 论

柔性功能材料和器件是未来智能可穿戴器件的基础, 由于常压等离子体具有独特的低温、低能耗、高效、环保、低成本、不改变材料本体特性、易于实现卷对卷制备等优势, 尤其适合低熔点柔性材料的大面积低成本表面处理, 在柔性功能材料表面处理和器件研究应用方面具有重要价值. 但常压等离子体平均自由程短、活性粒子易凝聚, 织物含大量微孔, 当微孔孔隙低于等离子体德拜长度时, 普遍存在等离子体难以渗透微孔内部, 导致织物内外表面处理不均匀的现象. 这是阻碍常压等离子体技术在柔性多孔材料尤其是纺织物表面处理应用中的瓶颈问题.

本文首先探讨了常压等离子体特性, 以及常压等离子体在柔性多孔介质表面处理中的应用, 尤其是在柔性功能材料和器件研制应用中的重要性; 探讨了纺织物柔性微孔介质的结构及其加工特性, 与常压等离子体放电的相互影响, 以及等离子体在微孔介质内部放电的渗透性; 综述了适合于柔性多孔材料表面改性和功能化的常压等离子体技术及其放电物理过程, 通过脉冲调制射频辉光放电, 获得低温稳定放电, 结合脉冲调制射频辉光放电和高压脉冲, 进一步提高放电的稳定性; 率先成功实现了不对称电场卷对卷 AC 常压等离子体放电, 在亚微米量级的多孔 UHMWPE 隔膜介质内部一定深度沉积上  $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$  杂化纳米颗粒膜, 颗粒膜和多孔介质黏结良好, 在极低的涂层厚度下耐热收缩性达到和商用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒膜涂层隔膜的水平, 也表现了更好的吸液能力和更低的阻抗; 采用脉冲调制射频辉光放电和激光散射成像, 率先成功地进行了常压射频等离子体  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒膜沉积过程的动力学研究, 以及沉积  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒膜的粒径和孔隙分布调控. 探讨了常压等离子体与柔性微孔介质相互作用的规律, 综述了提高多孔介质表面处理均匀性的研究结果和可能途径. 有助于解决常压等离子体技术在柔性多孔材料表面处理应用中的关键问题, 推动常压等离子体在环境友好纺织技术及柔性功能材料及器件研制方面的实际应用.

## 参考文献

- [1] Herbert T (Shishoo R) 2007 *Plasma Technologies for Textiles* (Cambridge: Woodhead Publ. Ltd) pp79–128
- [2] Jelil R A 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 5913
- [3] Parida D, Jassal M, Agarwal A K 2012 *Plasma Chem. Plasma P.* **32** 1259
- [4] Lommatzsch U, Pasedag D, Baalman A, Ellinghorst G, Wagner H E 2007 *Plasma Process Polym.* **4** S1041
- [5] Elabid A E A, Zhang J, Shi J, Guo Y, Ding K, Zhang J 2016 *Appl. Surf. Sci.* **375** 26
- [6] Armenise V, Fanelli F, Milella A, D'Accolti L, Uricchio A, Fracassi F 2020 *Surf. Interfaces* **20** 100600
- [7] Zhu J, Chen J, Luo Y, Sun S, Qin L, Xu H, Zhang P, Zhang W, Tian W, Sun Z 2019 *Energy Storage Mater.* **23** 539
- [8] Ivanova T V, Krumpolec R, Homola T, Musin E, Baier G, Landfester K, Cameron D C, Černák M 2017 *Plasma Process Polym.* **14** 1600231
- [9] Meunier L F, Profili J, Babaei S, Asadollahi S, Sarkissian A, Dorris A, Beck S, Naudé N, Stafford L 2020 *Plasma Process Polym.* **18** 2000158
- [10] Chien H H, Liao C Y, Hao Y C, Hsu C C, Cheng I C, Yu I S, Chen J Z 2018 *Electrochim. Acta* **260** 391
- [11] NFPA 1999 *Standard on Protective Clothing for Emergency Medical Operation* (Quincy: National Fire Protection Association)
- [12] Talem P, Delaigue M, Murphy P, Fabretto M 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8465
- [13] Wang T, Wang X, Yang B, Chen X, Liu J 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** D282
- [14] Zhu S, Gao Y, Hu B, Li J, Su J, Fan Z, Zhou J 2013 *Nanotechnology* **24** 335202
- [15] Fanelli F, Fracassi F 2016 *Plasma Process Polym.* **13** 470
- [16] Pothiraja R, Bibinov N, Awakowicz P 2011 *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** 355206
- [17] Intraruovo F, Gristina R, Brun F, Mohammadi S, Ceccone G, Sardella E, Rossi F O, Tromba G, Favia P 2014 *Plasma Process Polym.* **11** 184
- [18] Bashir M, Bashir S, Rees J M, Zimmerman W B 2014 *Plasma Process Polym.* **11** 279
- [19] Fisher E R 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9312
- [20] Hawker M J, Pegalajar-Jurado A, Fisher E R 2014 *Langmuir* **30** 12328
- [21] Hensel K 2009 *Eur. Phys. J. D* **54** 141
- [22] Babaeva N Y, Kushner M J 2014 *Plasma Sources Sci. T.* **23** 065047
- [23] Hensel K, Katsura S, Mizuno A 2005 *IEEE T. Plasma Sci.* **33** 574
- [24] Zhang Y, Wang H Y, Jiang W, Bogaerts A 2015 *New J. Phys.* **17** 083056
- [25] Lu X, Wu S, Gou J, Pan Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 7488
- [26] Xu Y, Khrapak S A, Ding K, Schwabe M, Shi J J, Zhang J, Du C R 2019 *arXiv: 1903.09379*
- [27] Jelil R A, Zeng X, Koehl L, Perwuelz A 2012 *Text. Res. J.* **82** 1859
- [28] Píchal J, Klenko Y 2009 *Eur. Phys. J. D* **54** 271
- [29] Feng C, Hu Y, Jin C, Zhuge L, Wu X, Wang W 2020 *Plasma Sci. Technol.* **22** 015503
- [30] Huang B, Takashima K, Zhu X, Pu Y 2014 *IEEE T. Plasma Sci.* **42** 2642
- [31] Šimor M, Ráhel' J, Vojtek P, Černák M, Brablec A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2716
- [32] Čech J, Brablec A, Černák M, Puač N, Selaković N, Petrović Z L 2017 *Eur. Phys. J. D* **71** 27
- [33] Zhang J 2016 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Donghua University) (in Chinese)[ (in Chinese) [张杰 2016 博士学位论文 (上海: 东华大学)]]
- [34] Zhang J, Shen Y J, Guo Y, Zhang J, Shi J J 2017 *J. Donghua Univ. (Nat. Sci.)* **43** 293 (in Chinese) [张杰, 申亚军, 郭颖, 张菁, 石建军 2017 东华大学学报 (自然科学版) **43** 293]
- [35] Zhang J, Guo Y, Shi Y C, Zhang J, Shi J J 2015 *Phys. Plasmas* **22** 083502
- [36] Zhang J, Guo Y, Huang X J, Zhang J, Shi J J 2016 *Plasma Sci. Technol.* **18** 974
- [37] Shi J J, Zhang J, Qiu G, Walsh J L, Kong M G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 041502
- [38] Liu D W, Shi J J, Kong M G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 041502
- [39] Balcon N, Hagelaar G J M, Boeuf J P 2008 *IEEE T. Plasma*



- Sci.* **36** 2782
- [40] Kraus M, Eliasson B, Kogelschatz U, Wokaun A 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 294
- [41] Zhang Y R, Van Laer K, Neyts E C, Bogaerts A 2016 *Appl. Catal. B- Environ.* **185** 56
- [42] Feng F, Zheng Y, Shen X, Zheng Q, Dai S, Zhang X, Huang Y, Liu Z, Yan K 2015 *Environ. Sci. Technol.* **49** 6831
- [43] Zhang Y, Wang H Y, Zhang Y R, Bogaerts A 2017 *Plasma Sources Sci. T.* **26** 054002
- [44] Fanelli F, d'Agostino R, Fracassi F 2011 *Plasma Process Polym.* **8** 932
- [45] Hensel K, Martišovits V, Machala Z, Janda M, Leštinský M, Tardiveau P, Mizuno A 2007 *Plasma Process Polym.* **4** 682
- [46] Kim H H 2000 *Ph. D. Dissertation* (Toyohashi: Toyohashi University of Technology)
- [47] Li J, Guan Y X, Jiang N, Yao X M, Wang S Q, Liu Q Z 2017 *High-Voltage Technol.* **43** 1759 (in Chinese) [李杰, 关银霞, 姜楠, 姚晓妹, 王世强, 刘全桢 2017 *高压电技术* **43** 1759]
- [48] Armenise V, Milella A, Fracassi F, Bosso P, Fanelli F 2019 *Surf. Coat. Technol.* **379** 125017
- [49] Fanelli F, Bosso P, Mastrangelo A M, Fracassi F 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 07LA01
- [50] Qin S C, Wang M, Wang C L, Jin Y C, Yuan N N, Wu Z C, Zhang J 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800579
- [51] Jin Y C, Wang C L, Yuan N N, Ding K, Xu Y, Qin S C, Wang M, Wu Z C, Du C R, Shi J J, Zhang J 2019 *Coatings* **9** 190

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

**Treatment uniformity of atmospheric pressure plasma on flexible and porous material surface: A critical review\***

Xu Yu<sup>1)2)3)</sup> Wang Chao-Liang<sup>1)2)3)</sup> Qin Si-Cheng<sup>1)</sup> Zhang Yu<sup>1)</sup> He Tao<sup>1)</sup>  
 Guo Ying<sup>1)2)3)</sup> Ding Ke<sup>1)2)3)</sup> Zhang Yu-Ru<sup>4)</sup> Yang Wei<sup>1)2)3)</sup>  
 Shi Jian-Jun<sup>1)2)3)</sup> Du Cheng-Ran<sup>1)2)3)</sup> Zhang Jing<sup>1)2)3)</sup>†

1) (*College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China*)2) (*Textiles Key Laboratory for Advanced Plasma Technology and Application, Donghua University, Shanghai 201620, China*)3) (*Magnetic Confinement Fusion Research Center of Ministry Education, Donghua University, Shanghai 201620, China*)4) (*School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 12 January 2021; revised manuscript received 12 March 2021)

**Abstract**

Flexible porous materials play an important role in frontier science and technology fields. Surface modification will further endow the materials with diverse and excellent surface properties, and expand the scope of their applications in functional and intelligent wearable devices. Atmospheric pressure plasma technology has many advantages in treating the flexible materials, such as low temperature, low energy consumption, high efficiency, friendly environment, low cost, no change in material itself characteristics, suitability for roll-to-roll preparation, etc. Also, it presents good adaptability in applied environment and target materials. All these advantages meet the requirements of large area and low-cost surface modification of flexible porous materials.

In this paper, we review several researches of atmospheric pressure plasma surface modification of flexible porous materials used in advanced materials, new energy, environmental protection and biomedicine. The problems and challenges of stability and permeability encountered in uniformly treating the flexible and porous materials by atmospheric pressure plasma are presented. Then, we introduce our research work on atmospheric pressure plasma stable discharge, roll-to-roll coating treatment of permeability and uniformity. Finally, we introduce the breakthrough in and ideas on the deposition kinetics of nanoparticle thin films and their microstructure control by atmospheric pressure plasma.

However, there are still many challenges to be overcome in the applications of the methods in current situation. Basic characteristics, discharge modes of atmospheric pressure plasma and the relationships of plasma discharge to structure and property of the various treated materials need to be further explored. It is confirmed that the permeability and uniformity of the atmospheric pressure plasma treatment in flexible porous materials are very important and their in-depth investigations will promote the application of this method—a high efficient, environmentally-friendly and continuous way of realizing functional and intelligent wearable devices in the future.

**Keywords:** atmospheric pressure plasma, flexible porous materials, material modification, uniformity**PACS:** 94.30.ct, 96.25.hn, 96.12.kc, 68.37.–d**DOI:** 10.7498/aps.70.20210077

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12075054) and the Fundamental Research Funds for Central Universities, China (Grant No. 2232019A3-12).

† Corresponding author. E-mail: [jingzh@dhu.edu.cn](mailto:jingzh@dhu.edu.cn)