

冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展

李壮 底兰波 于锋 张秀玲

Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma

Li Zhuang Di Lan-Bo Yu Feng Zhang Xiu-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 215202 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181451

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181451>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[深亚波长约束的表面等离子体纳米激光器研究](#)

Study of plasmonic nanolaser based on the deep subwavelength scale

物理学报.2013, 62(13): 135201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.135201>

[CVD 金刚石中的氮对等离子体刻蚀的影响](#)

Influence of nitrogen in diamond films on plasma etching

物理学报.2013, 62(7): 075202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.075202>

[氘在碳钨共沉积层中的滞留行为研究](#)

Deuterium retention in carbon-tungsten co-deposition layers prepared by RF magnetron sputtering

物理学报.2013, 62(19): 195202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.195202>

[电子温度各向异性对霍尔推力器中等离子体与壁面相互作用的影响](#)

Effect of electron temperature anisotropy on plasma-wall interaction in Hall thruster

物理学报.2012, 61(20): 205202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.205202>

## 综述

## 冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展\*

李壮<sup>1)</sup> 底兰波<sup>1)†</sup> 于锋<sup>2)</sup> 张秀玲<sup>1)‡</sup>

1) (大连大学物理科学与技术学院, 大连 116622)

2) (石河子大学化学化工学院, 石河子 832003)

(2018年7月30日收到; 2018年9月5日收到修改稿)

冷等离子体属于非热平衡等离子体, 具有较高的电子能量和较低的气体温度, 是一种制备金属催化剂的绿色新方法. 等离子体强化制备金属催化剂包含复杂的物理和化学多相反应. 一方面, 等离子体提供的高活性环境不但可以加速化学反应, 使反应时间从数小时缩短至数分钟, 还可以使热力学或者动力学上不可行的反应发生, 实现非常规制备; 另一方面, 等离子体强化制备过程中, 在介观尺度上等离子体对相接触行为的影响, 可使获得的金属催化剂结构区别于传统方法制备的催化剂. 本综述总结了冷等离子体制备金属催化剂的反应器结构、物理化学机理、获得金属催化剂的结构特性、制备面临的挑战, 并对未来发展进行了展望. 重点阐述了冷等离子体反应器、制备机制及其对金属催化剂结构和性能的影响.

**关键词:** 冷等离子体, 金属催化剂, 电子还原, 氢活性物种**PACS:** 52.77.-j, 82.33.Xj, 52.40.Hf, 94.20.Fg**DOI:** 10.7498/aps.67.20181451

## 1 引言

等离子体广泛存在于宇宙之中, 被认为是除固态、液态和气态之外, 物质存在的第四种状态. 等离子体是包含足够多带电粒子、且正负电荷数目近似相等的非凝聚态系统, 通常由气体放电产生, 因此又称为放电等离子体. 按照热力学平衡分类, 等离子体可分为完全热力学平衡等离子体、局部热力学平衡等离子体和非热力学平衡等离子体. 其中, 非热力学平衡等离子体又称冷等离子体 (cold plasma), 具有较高的电子温度 (可达 1—10 eV, 1 eV = 11600 K) 和较低的气体温度 (可接近室温), 在纳米材料分解、还原、再生和改性领域展现了广阔的应用前景<sup>[1-10]</sup>.

金属催化剂是以金属为主要活性组分的催化

材料, 在甲烷重整、二氧化碳转化利用、有机合成、质子交换膜燃料电池、太阳能电池和有机污染物脱除等领域有重要应用<sup>[11-17]</sup>. 金属催化剂的主要活性组分为贵金属和铁、钴、镍等过渡金属, 其性能与金属粒径大小、分散性、晶化度、晶面, 金属的合金化程度, 金属-载体相互作用以及载体性质密切相关<sup>[18-28]</sup>.

从理论上讲, 将金属以单原子形式分散于载体上, 是金属催化剂的理想状态. 2011年, 中国科学院大连化学物理研究所张涛课题组<sup>[29]</sup>采用共沉淀法, 首次成功制备出单原子 Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> 催化剂, 并提出单原子催化的概念. 该催化剂表现出很高的 CO 催化氧化活性和稳定性. 此后, 研究人员开发了多种单原子金属催化剂的制备方法, 除主要采用的共沉淀法外, 还有质量分离软着陆法<sup>[30]</sup>、

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21773020, 21673026)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11505019)、辽宁省高等学校创新人才支持计划 (批准号: LR2017025) 和辽宁省自然科学基金 (批准号: 20180550085) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dilanbo@163.com

‡ 通信作者. E-mail: xiulz@sina.com

浸渍法<sup>[31-33]</sup>、原子层沉积法<sup>[34]</sup>、反 Ostwald 熟化法<sup>[35,36]</sup>、逐步还原法<sup>[37]</sup>、固相熔融法<sup>[38]</sup>和光还原法<sup>[39]</sup>等. 这些单原子催化剂的效率是普通催化剂的几十倍, 极大提高了金属利用率. 但与传统的金属催化剂制备方法类似, 这些方法的制备过程通常比较繁琐、耗时, 且需要使用大量有毒有害试剂, 不利于环保. 因此, 金属催化剂制备亟需解决的关键共性问题, 是提高金属原子经济性、增强其性能, 以最低用量达到最大催化效果, 进而降低金属催化剂成本.

浸渍法是最简单、也最常用的一种金属催化剂制备方法, 已应用于工业生产. 该方法通过将载体放入含有金属前驱体的盐溶液中, 利用载体空隙与溶液接触时产生的毛细管压力, 将金属前驱体离子均匀地分散在载体上. 这非常有利于金属离子分散, 但是后续需要在还原性气氛(通常为氢气)中, 经历一个较高温( $\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ )下的长时间( $\geq 2\text{ h}$ )还原过程, 通常会造成金属纳米粒子粒径变大、分散性变差, 进而导致活性较差. 采用一种简单有效的方法代替热处理, 阻止金属纳米粒子团聚, 提高金属纳米粒子分散性, 进而增强其活性具有重要意义. 此外, 对现有方法进行改进, 进一步优化金属催化剂结构并提高其性能也具有重要意义.

冷等离子体中含有大量电子、离子、激发态的原子和分子以及自由基等活性物种. 近年来, 采用冷等离子体辅助简单浸渍法(用等离子体处理代替焙烧), 被认为是一种简单、快速、低能耗和环境友好的金属催化剂制备新方法. 等离子体强化制备金属催化剂包含复杂的物理和化学多相反应, 一方面, 等离子体提供的高活性环境不但可以加速化学反应, 使反应时间从数小时缩短至数分钟, 还可以使热力学或动力学上不可行的反应发生, 实现非常规制备. 另一方面, 等离子体强化制备过程中, 在介观尺度上等离子体对相接触行为的影响, 可使获得的金属催化剂结构区别于传统方法制备的催化剂. 目前已有较多关于冷等离子体制备金属催化剂的文献综述<sup>[3,29-34]</sup>, 但对冷等离子体制备金属催化剂进行系统总结, 并重点阐述冷等离子体放电方式对金属催化剂结构和特性影响的综述尚未见发表. 本综述系统总结了冷等离子体制备金属催化剂的反应器结构、物理化学机理、获得金属催化剂的结构特性、制备面临的挑战, 并对未来发展进行了展望. 该综述旨在进一步加强冷等离子体强化制

备金属催化剂的认识, 推进冷等离子体技术在实际中的应用.

## 2 冷等离子体制备金属催化剂反应器结构

冷等离子体产生方式主要包括辉光放电、介质阻挡放电、电晕放电和冷等离子体射流, 由于产生这些放电冷等离子体的反应器结构不同, 对金属催化剂的存在形式有一定要求. 电晕放电是气体介质在不均匀电场中的局部自持放电, 故在催化剂处理方面采用较少. 冷等离子体制备金属催化剂, 按照工作气压分类, 主要包括低气压下的直流辉光放电冷等离子体(direct current glow discharge cold plasma)和射频辉光放电冷等离子体(radio frequency glow discharge cold plasma), 以及大气压下的介质阻挡放电冷等离子体(dielectric barrier discharge (DBD) cold plasma)和冷等离子体射流(cold plasma jet). 以下按照工作气压不同, 对产生放电冷等离子体的结构和适用性分开讨论.

### 2.1 低气压冷等离子体

辉光放电通常指低气压下显示辉光的气体自持放电现象, 放电均匀性和稳定性好, 理论上该放电形式更能保证实验的均一性和重复性. 辉光放电的特征是低放电强度(电流一般在几个毫安), 放电温度一般可保持在室温或 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下. 因此, 非常适于以不耐热材料(如金属有机骨架材料和生命材料等)做载体的金属催化剂制备<sup>[40-42]</sup>. 此外, 低气压辉光放电一般采用较低的气体流速, 因此对于以粉体和薄膜形式存在的金属催化剂均可处理.

低气压冷等离子体制备金属催化剂, 主要采用直流辉光放电和射频辉光放电两种方式, 结构如图 1 所示. 直流辉光放电(图 1 (a))通常采用置于石英玻璃管中的两个板状金属电极结构, 在其中通入低压气体, 并施加较高的放电电压, 产生直流辉光放电冷等离子体<sup>[43]</sup>. 阴极发射的电子, 在外加电场作用下, 产生电子雪崩. 该过程中还会产生正离子, 在电场作用下积聚能量并轰击阴极, 产生二次电子, 之后经过簇射过程产生更多带电粒子, 从而促进气体放电. 辉光放电通道由不同亮度的区间组成, 从阴极表面开始依次为: 阿斯顿暗区、阴极光层、克鲁克斯暗区、负辉光区、法拉第暗区、正

柱区、阳极暗区和阳极光层。负辉光区是正负电荷密度最大、差距最小的等离子体区,在该区域,快速电子会引起大量气体分子的激发和电离,慢速电子会形成很强的空间电荷,在与正离子复合时,释放电离能使发光增强<sup>[44]</sup>。因此,待处理的金属催化剂通常放在亮度最强的负辉光区。射频辉光放电(图1(b))通常采用放电管固定式<sup>[45]</sup>和360°旋转两种结构<sup>[46,47]</sup>。

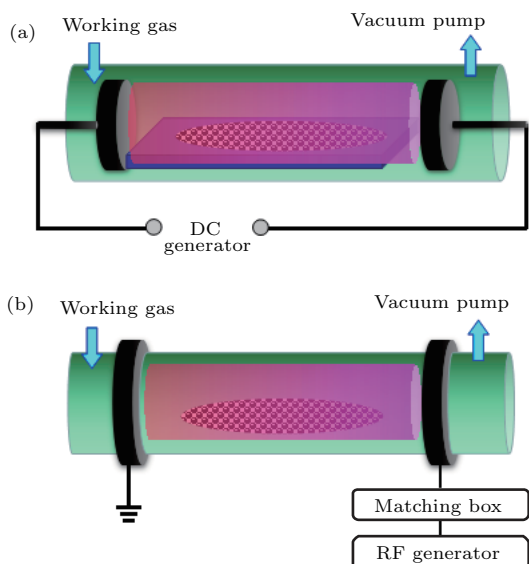


图1 低气压冷等离子体制备金属催化剂装置示意图 (a) 直流辉光放电; (b) 射频辉光放电

Fig. 1. Schematic diagrams of low-pressure cold plasma devices for synthesizing metal catalysts: (a) Direct current (DC) glow discharge; (b) radio frequency (RF) glow discharge.

直流辉光放电冷等离子体和射频辉光放电冷等离子体均适于处理粉体、薄膜和颗粒状金属催化剂。这两种低气压冷等离子体制备金属催化剂的方式均属于表面处理过程,活性物种在放电间隙产生,扩散至催化剂表面并朝催化剂内部扩散。由于粉体的致密性以及扩散速率的影响,这两种低气压冷等离子体处理粉末状金属催化剂时,通常采用分次处理,每次处理之前均对金属催化剂粉末进行充分搅拌,以实现催化剂均匀有效处理。相比其他方式而言,360°旋转的射频辉光放电冷等离子体可避免搅拌过程,更有利于保持处理催化剂结构的均一性。

## 2.2 大气压冷等离子体

大气压冷等离子体产生方式主要包括介质阻挡放电、电晕放电、大气压冷等离子体射流和大气

压辉光放电。考虑放电的相对均匀性以及金属催化剂存在下大气压辉光放电产生的困难性,大气压冷等离子体制备金属催化剂主要采用介质阻挡放电和冷等离子体射流两种方式。

介质阻挡放电冷等离子体产生主要采用体相介质阻挡放电方式,如图2(a)和图2(b)所示的同轴圆筒介质阻挡放电和平行平板介质阻挡放电。同轴圆筒介质阻挡放电装置(图2(a))通常由中心的实心或空心高压电极、放电间隙、介质(通常为石英玻璃)以及外部包裹的接地电极组成<sup>[48,49]</sup>。该结构不适于处理薄膜状金属催化剂。此外,虽然工作气体流量较小,但考虑气流通畅性要求,该结构亦不适于处理粉末状催化剂,仅适于处理颗粒状催化剂。平行平板介质阻挡放电装置(图2(b))通常由两个平板电极、介质(通常为石英玻璃)以及放电间隙组成。介质可以采用单介质<sup>[50,51]</sup>或双介质<sup>[52,53]</sup>结构。该结构适于处理薄膜、粉末和颗粒状金属催化剂。与低气压冷等离子体类似,采用平行平板介质阻挡放电处理粉末状金属催化剂,通常需要分次处理,每次处理之前均需对金属催化剂粉末进行充分搅拌,以实现金属催化剂均匀有效处理。

与低气压工作环境相比,大气压冷等离子体中分子自由程相对较小,电子与基态和激发态粒子的碰撞比较频繁,能量传递加剧,放电气体温度比低气压冷等离子体稍高,一般在几十到二百摄氏度之间。相比于金属催化剂传统的焙烧制备方法,该温度造成的热效应对金属纳米粒子制备的影响通常可忽略不计。此外,虽然冷等离子体中也可能存在溅射情况,但相关文献并无溅射分析和溅射对金属催化剂结构造成影响的报道<sup>[18-23]</sup>。对于光还原和化学还原等低温方法可实现的不耐热材料(如肽等生命材料)负载的金属催化剂制备而言,体相介质阻挡放电制备应用尚未实现。

图2(c)和图2(d)所示分别为大气压表面介质阻挡放电和共面介质阻挡放电。虽然这两种装置的电极温度也较高,但由于待处理材料不在放电区,可有效避免热效应问题,因此在不耐热材料负载的金属催化剂制备领域具有重要的应用前景。本课题组分别采用平行平板介质阻挡放电和表面介质阻挡放电装置,在36 kV放电电压和6 min放电时间条件下,对负载硝酸银的无纺布分别进行处理,结果如图3所示。采用平行平板介质阻挡放电处理负载硝酸银的无纺布,发现无纺布受热严重变形

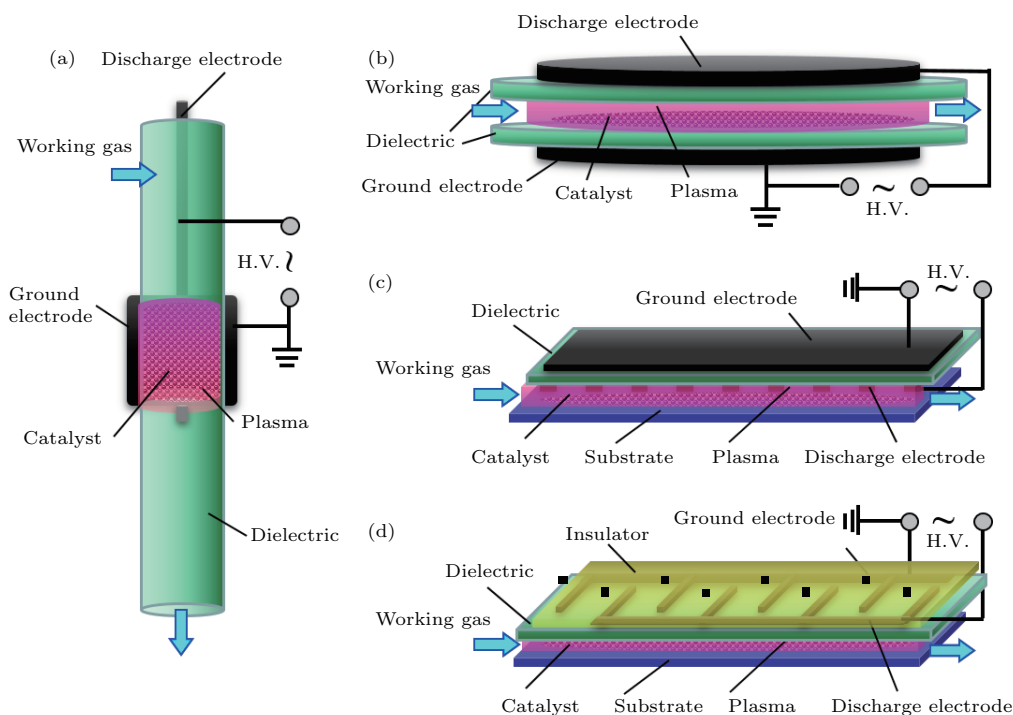


图2 大气压介质阻挡放电冷等离子体制备金属催化剂装置示意图 (a) 同轴圆筒介质阻挡放电; (b) 平行平板介质阻挡放电; (c) 表面介质阻挡放电; (d) 共面介质阻挡放电

Fig. 2. Schematic diagrams of atmospheric-pressure dielectric barrier discharge cold plasma devices for synthesizing metal catalysts: (a) Coaxial cylindrical dielectric barrier discharge; (b) parallel-plate dielectric barrier discharge; (c) surface dielectric barrier discharge; (d) coplanar dielectric barrier discharge.

(图3(b)), 这是由于粒子轰击和放电区域温度较高, 超过了不耐热材料无纺布的承受极限造成的. 此外, 无纺布的厚度、介电常数和导电性也对放电有重要影响. 采用表面介质阻挡放电处理负载硝酸银的无纺布, 发现无纺布没有明显变化, 但表面有银色物质产生(图3(c)), 说明表面介质阻挡放电可以将银离子还原为银纳米单质, 且不破坏无纺布结构, 这是由于待处理无纺布材料不与放电的梳状电极(图2(c))或介质下表面(图2(d))直接接触, 这样既可以实现银离子的还原, 较高放电气体温度也不会破坏不耐热材料结构.

大气压冷等离子体射流是制备金属催化剂的重要方式, 按照其喷嘴结构可分为圆形喷嘴大气压冷等离子体射流<sup>[54,55]</sup>(图4(a))和平板喷嘴大气压冷等离子体射流<sup>[56,57]</sup>(图4(b)). 大气压冷等离子体射流通常是在两个裸露的金属电极上施加较高放电电压产生. 待处理的金属催化剂放置在等离子体射流区域. 为产生等离子体射流, 将放电区产生的等离子体吹到金属催化剂区域, 需采用大流量的工作气体. 这决定了大气压冷等离子体处理金属催化剂需要以颗粒(图4(a))和薄膜(图4(b))形式存在.

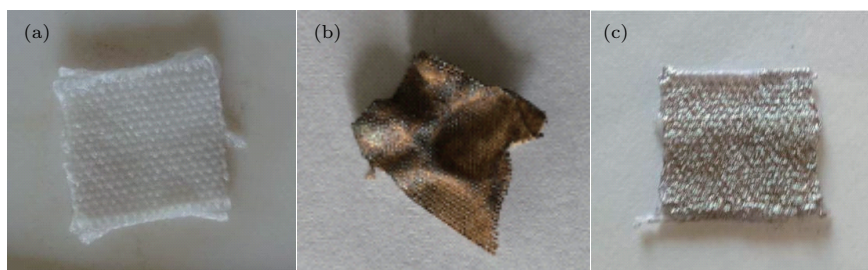


图3 负载硝酸银的无纺布照片 (a) 未经任何处理; (b) 平行平板介质阻挡放电处理; (c) 表面介质阻挡放电处理  
Fig. 3. Photos of non-woven fabric supported AgNO<sub>3</sub>: (a) As prepared; (b) treated by parallel-plate dielectric barrier discharge; (c) treated by surface dielectric barrier discharge.

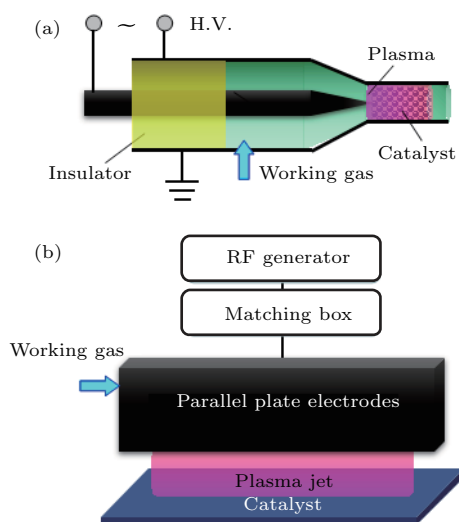


图4 大气压冷等离子体射流制备金属催化剂装置示意图 (a) 圆形喷嘴; (b) 平板喷嘴

Fig. 4. Schematic diagrams of atmospheric-pressure cold plasma jet devices for synthesizing metal catalysts: (a) Round nozzle; (b) flat nozzle.

### 3 冷等离子体作用机理

冷等离子体制备金属催化剂作用机理, 可分为物理机理和化学机理. 金属催化剂结构主要受物理机理影响, 以下分别就物理机理和化学机理, 及其对金属催化剂结构的影响展开讨论.

#### 3.1 物理机理

等离子体是所含正负电荷数目近似相等的电中性气体, 通常由电子、离子、自由基、基态和激发态的原子和分子、光子组成. 冷等离子体属于非热力学平衡等离子体, 电子温度通常在1—10 eV之间, 而气体温度可以低至室温. 冷等离子体在施加较高放电电压情况下可以快速产生, 其中的高能电子、及其与其他粒子碰撞传能产生的活性物种, 可以实现金属离子的快速还原, 从而获得金属催化剂. 纳米粒子的制备包含两个过程: 纳米粒子的产生和长大以及纳米粒子的产生和晶化过程. 低温、快速的冷等离子体制备过程, 通常使获得的催化剂中金属纳米粒子来不及团聚长大, 从而获得较小粒径的金属纳米粒子. 有些情况下金属纳米粒子来不及晶化, 还可呈现部分晶化状态. 此外, 低温、快速的冷等离子体制备过程, 可以调控金属纳米粒子的合金化程度和晶面<sup>[3,22,23]</sup>.

与传统热还原方法相比, 冷等离子体可有效避免金属纳米粒子的团聚变大, 非常适合于金属催化

剂的制备. 低气压冷等离子体, 由于分子自由程较长, 电子与重粒子之间碰撞损失能量较少, 因而电子温度较高、气体温度较低. 相比之下, 大气压冷等离子体中分子自由程较小, 电子与重粒子碰撞频繁, 因而电子温度较低、气体温度较高. 因此, 低气压冷等离子体气体温度可接近室温, 不但可以实现常规金属催化剂的制备, 而且在以热敏性生命物质和软物质作为载体的金属催化剂制备中也展现出重要的应用前景<sup>[41,58-60]</sup>.

冷等离子体中带电粒子主要包括电子和正离子(有时也存在负离子). 相比于正离子, 电子质量小、运动速度快, 在金属催化剂表面能够形成较强的鞘层电场. 这种电场通常可以带来三方面作用: 首先, 电子以相同的方式聚集在金属纳米粒子周围, 使金属纳米粒子之间相互排斥, 从而避免了金属纳米粒子的团聚, 并提高了金属纳米粒子的分散性; 其次, 电子在金属催化剂表面形成较强电场, 可以使金属纳米粒子在载体上以半球形存在, 从而增强了金属-载体相互作用; 最后, 金属催化剂制备过程可以采用电正性和电负性两种载体(例如金属钯催化剂的钯源, 可以 $\text{Pd}^{2+}$ 和 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 两种形式存在). 常规热化学还原法, 受表面自由能的影响, 在长时间高温过程中, 金属纳米粒子趋向于团聚, 并在催化剂外表面分布. 在低温、快速冷等离子体中, 金属纳米粒子在催化剂内表面和外表面的分散性, 主要受等离子体中电子与金属前驱体离子之间库仑作用的影响. 通常认为, 电子吸附在电正性金属前驱体离子表面, 使得金属纳米粒子不发生从催化剂内表面到外表面的迁移; 电子与电负性金属前驱体离子发生库仑排斥作用, 使得金属纳米粒子从催化剂内表面迁移到外表面. 此外, 这种作用还受金属前驱体离子与载体之间相互作用的影响<sup>[61]</sup>.

#### 3.2 化学机理

冷等离子体还原金属离子制备金属催化剂的化学机理, 主要分为电子还原机制和氢活性物种还原机制. 此外, 研究表明, 激发态一氧化碳也可以实现金属离子的还原, 且还原能力与氢活性物种相当<sup>[62]</sup>.

如前所述, 低气压冷等离子体中, 电子与其他粒子传能较弱, 电子温度较高, 可以直接将电极电势为正值金属离子还原为金属单质. 因此, 低气压冷等离子体制备金属催化剂通常采用氩气和氮

气等惰性气体为工作气体,也有文献报道可以采用氧气为工作气体<sup>[63]</sup>.

大气压冷等离子体中,电子与其他粒子碰撞比较频繁,导致电子能量较低,不足以直接还原金属离子制备金属催化剂.虽然大气压冷等离子体中电子温度不是单值,遵循某种概率分布,而较高温度的电子原则上可以实现金属离子的还原,但到目前为止,尚未有大气压冷等离子体采用电子机制还原金属离子的报道.因此,大气压冷等离子体通常需要在工作气体中加入含氢气体( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ 等),利用放电产生的含氢活性物种还原金属离子.通常认为,激发态的氢活性物种是还原金属离子的重要活性物种<sup>[50,56,64]</sup>.Sawada等<sup>[65]</sup>认为,基态的氢原子是还原金属离子的活性物种,而且发现基态氢原子的浓度和还原程度成正比<sup>[66]</sup>.此外,激发态的氢气分子也被认为是还原金属离子的活性物种<sup>[67,68]</sup>.因此,目前通常认为氢还原的活性物种是基态和激发态的氢原子以及激发态的氢气分子.

虽然大气压冷等离子体是氢活性物种还原机制,但是电子仍然发挥着重要作用.Di等<sup>[69]</sup>采用大气压介质阻挡放电冷等离子体,以氩气和氢气的混合气体为工作气体,通过调节氩气和氢气的比例,研究大气压冷等离子体对氧化铜的还原.研究发现,当氩气和氢气流量为1:1时,对氧化铜的还原效率最高.原因主要是适当的氩气含量可以产生较多高能电子,有利于与氢气发生碰撞,产生更多氢活性物种.因此,大气压冷等离子体制备金属催化剂时,氢气含量通常保持在20%—50%.需要说明的是,大气压冷等离子体通常需采用含氢气体为工作气体,但文献<sup>[57, 70, 71]</sup>中采用图4(b)所示大气压平板喷嘴式冷等离子体射流装置,以纯氩气为工作气体,也获得了高性能薄膜状金属催化剂,研究表明,该方法用于还原的氢活性物种来源于薄膜表面的醇和酸<sup>[56]</sup>.因此,大气压冷等离子体射流依然是氢活性物种还原机制.

低气压和大气压冷等离子体还原相比较,大气压氢活性物种的还原能力要大于低气压电子还原.电子还原只能还原电极电势为正值金属离子,氢活性物种不但可以还原标准电极电势为正值金属离子,还可以还原部分标准电极电势为负值的金属离子(如 $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ 等)<sup>[48,72,73]</sup>.此外,就还原时间而言,大气压含氢冷等离子体还原通常为6—15 min,而低气压冷等离子体电子还原时间通

常为60 min.就安全性而言,低气压冷等离子体不采用易燃易爆的含氢气体,使用起来更加安全.就易于放大和成本而言,大气压冷等离子体由于无需采用和运行昂贵复杂的真空放电装置,有利于降低成本和规模化放大.

需要说明的是,金催化剂的制备,是金属催化剂冷等离子体制备中的一个特例.这是由于金催化剂的应用通常需要采用5 nm以下的金纳米粒子.目前,主要采用沉积-沉淀法和改进浸渍法制备5 nm以下金纳米粒子,而且金属态金纳米粒子的制备属于分解机理,因此采用氧化性、惰性和还原性气体为工作气体,均可以制备金催化剂<sup>[51,74—76]</sup>.

冷等离子体已广泛应用于纳米材料处理和改性.冷等离子体在金属催化剂制备过程中,除了会影响金属纳米粒子的结构和性质,导致其与金属前驱体、载体前驱体以及放电气氛相关,还可能对载体的结构造成影响(具体分析见4.3节).

## 4 冷等离子体对金属催化剂结构的影响

### 4.1 金属粒径小、分散性好,金属-载体相互作用强

冷等离子体制备金属催化剂物理作用机理分析表明,冷等离子体制备是一个低温、快速还原过程,且等离子体会在催化剂表面形成强的电场,这通常使获得的金属纳米粒子粒径小、分散性好,金属-载体相互作用强,从而可增强金属纳米粒子的活性和稳定性,提高原子经济性,降低成本.

Zhou等<sup>[77]</sup>采用低气压直流辉光放电冷等离子体,以氩气为工作气体,开展了Pt/CNT催化剂制备研究,获得了粒径较小、分散性较好的Pt纳米粒子.透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)照片表明(图5),低气压冷等离子体制备Pt/CNT-plasma催化剂中Pt纳米粒子的粒径分布较窄,粒径大小约为2.3 nm,明显小于传统氢气热还原法制备Pt/CNT-IMP催化剂中Pt的粒径(3.6 nm).从图5还可以看出,Pt/CNT-plasma氧化苯甲醇活性明显高于Pt/CNT-IMP,但催化剂转换频率(turn over frequency, TOF)相差不大.因此,冷等离子体制备催化剂高活性的原因主要是金属纳米粒子的小粒径和高分散性.

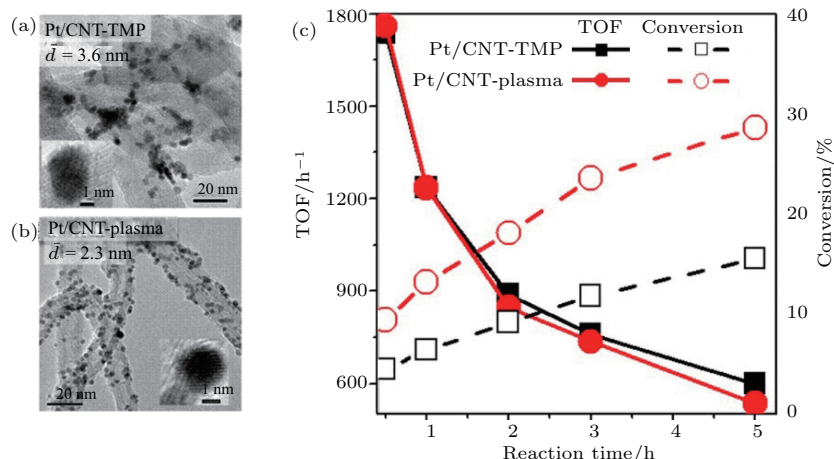


图5 低气压直流辉光放电冷等离子体和氢气热还原制备 Pt/CNT-IMP (a) 和 Pt/CNT-plasma (b) 的 TEM 照片, 及其苯甲醇氧化活性图 (c) [77]

Fig. 5. (a), (b) TEM images of Pt/CNT-plasma and Pt/CNT-IMP prepared by low-pressure direct current glow discharge cold plasma and thermal hydrogen reduction, respectively, and (c) the corresponding benzyl alcohol oxidation activity. Reprinted from Ref. [77] with permission from Elsevier.

冷等离子体在催化剂表面形成强的电场, 有利于金属催化剂形成强金属-载体相互作用 (strong metal-support interaction, SMSI). SMSI 通常伴随着载体对金属纳米粒子的包埋, 这一方面可以稳定金属纳米粒子, 制备稳定的金属催化剂 (尤其是液相反应); 另一方面, 促进了金属和载体之间反应的协同性, 可改变反应活性与选择性. 此外, SMSI 还可改变金属的电子性质, 调节金属活性物种对气体分子和中间产物的吸附能力, 增强催化剂活性和稳定性. Di 等 [67] 采用大气压平行平板介质阻挡放电冷等离子体, 以氩气和氢气的混合气体为工作气体, 开展了 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化剂制备研究, 并采用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron

spectroscopy, XPS) 对 SMSI 进行了研究. Pt 4f 的 XPS 能谱图 (图 6) 表明, 随大气压冷等离子体还原时间增加, 金属态 Pt 含量增加, Pt 的还原程度逐渐增加, 且 Pt 的 XPS 能谱发生红移, 说明大气压冷等离子体可以制备 Pt 催化剂, 且随金属态 Pt 含量的增加, 金属-载体相互作用逐渐增强.

#### 4.2 形成特定结构的金属纳米粒子

低温、快速的冷等离子体制备过程, 不但使金属纳米粒子来不及团聚长大, 从而获得小粒径的金属纳米粒子, 而且使金属纳米粒子来不及晶化, 呈现部分晶化状态. Zou 等 [63] 采用低气压直流辉光放电冷等离子体, 制备了铂、钯、银、金四种负载型金属催化剂, TEM 照片和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱结果表明, 制备的金属纳米粒子中含有无定形金属纳米粒子. Xu 等 [78] 采用大气压平行平板介质阻挡放电冷等离子体, 以氩气和氢气的混合气体为工作气体, 开展了 Pd/TiO<sub>2</sub> 光催化剂制备研究, XRD 图谱和 XPS 能谱结果表明, 制备的金属 Pd 纳米粒子是部分晶化的. 非晶化的 Pd 纳米粒子, 有利于光生电子从 TiO<sub>2</sub> 导带迁移到 Pd 的费米能级, 促进了光生载流子分离, 从而提高了催化剂的光催化效率.

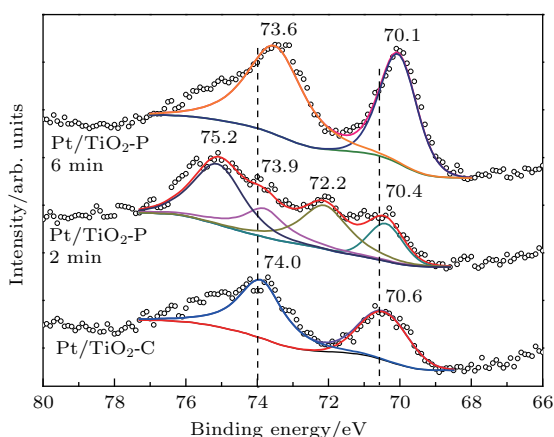


图6 1.5 wt% Pt/TiO<sub>2</sub>-C 以及 2 min 和 6 min 制备 1.5 wt% Pt/TiO<sub>2</sub>-P 样品中 Pt 4f 的 XPS 能谱图 [67]

Fig. 6. Pt 4f XPS spectra of 1.5 wt% Pt/TiO<sub>2</sub>-C and 1.5 wt% Pt/TiO<sub>2</sub>-P prepared at 2 min and 6 min. Reprinted from Ref. [67] with permission from Springer-Verlag.

低温、快速的冷等离子体制备过程, 还可调控金属纳米粒子的合金化结构. Wang 等 [43] 采用低气压直流辉光放电冷等离子体, 以氩气为工作气体, 采用分步还原的方式, 先浸渍 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 还原,

后浸渍  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  还原, 由于冷等离子体低温还原特性, 成功制备了活性炭负载的以 Pd 为核、Pt 为壳的 Pt-Pd 合金纳米粒子. Di 等<sup>[79]</sup> 采用大气压平行平板介质阻挡放电冷等离子体, 以氩气和氢气的混合气体为工作气体, 制备了 Pd-Cu 双金属催化剂, 并考察了 Pd-Cu 还原顺序的影响, 研究表明, 共浸渍冷等离子体还原制备的 Pd-Cu 金属纳米粒子具有最好的合金化程度; 这种结构减弱了 Pd 对 CO 的吸附, 提高了其对 CO 氧化的催化活性和稳定性.

低温、快速的冷等离子体制备过程, 适合于不耐热载体(如生命物质和软物质)上金属催化剂的制备, 同时结合某些试剂, 还可制备具有特定晶面的金属纳米粒子<sup>[41,58,60,80]</sup>. Li 等<sup>[60]</sup> 采用低气压直流辉光放电冷等离子体, 以氩气为工作气体, 在不耐热的无纺布上制备了银纳米粒子, 该材料对革兰氏阴性菌大肠杆菌和革兰氏阳性菌枯草杆菌表现出很高的杀菌活性. Wang 等<sup>[41]</sup> 采用低气压直流辉光放电冷等离子体, 以氩气为工作气体, 在肽的辅助下制备了 Pt(111) 金属纳米粒子, 可用于制备 Pt(111)/C 电催化剂, 并用于氧还原反应, 活性比传统方法制备的 Pt/C 电催化剂提高了大约两倍, 并且表现出优异的稳定性.

在低温、快速冷等离子体制备过程中, 金属纳米粒子在催化剂内表面和外表面的分散性, 主要受等离子体中电子与金属前驱体离子之间库仑作用的影响. 通常认为, 采用电正性金属前驱体离子, 制备金属纳米粒子不发生从催化剂内表面到外表面的迁移; 而采用电负性金属前驱体离子, 金属纳米粒子倾向于从催化剂内表面向外表面迁移. 此外, 这种作用还受金属前驱体离子与载体之间相互作用的影响, 具体讨论参见综述文献<sup>[22]</sup>.

### 4.3 对载体的影响

金属催化剂通常采用稳定载体(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和分子筛等). 冷等离子体低温、快速的制备特性, 一般不会对稳定载体造成影响. 采用冷等离子体制备稳定载体负载的金属催化剂, 主要是为了避免高温烧结或化学试剂, 并实现催化剂结构的调控制备. 但在某些情况下, 冷等离子体处理还会对载体造成影响, 从而影响金属催化剂的活性.

金属前驱体分解, 有可能在载体表面产生活性物种. Xu 等<sup>[81]</sup> 采用大气压平行平板介质阻挡放电冷等离子体, 以氩气和氢气的混合气体为工作气体,

制备 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并考察了 Pd 源 ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{PdCl}_2$ ) 的影响. 研究表明, 以  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  为 Pd 源, 由于冷等离子体低温、快速的特点, 可在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上形成较多的化学吸附氧, 从而可明显提高催化剂氧化 CO 的活性.

Deng 等<sup>[82]</sup> 采用大气压平行平板介质阻挡放电冷等离子体, 分别以氩气和氧气为工作气体, 对改进浸渍法制备的 Au/ $\text{TiO}_2$  处理, 制备 Au/ $\text{TiO}_2$  催化剂, 并用于可见光催化氧化 CO. 研究表明, 以氧气为工作气体, 可在  $\text{TiO}_2$  载体上产生更多氧空位, 这些氧空位可接受金纳米粒子在可见光照射下发生局域表面等离子共振产生的热电子, 形成强氧化性的超氧自由基, 从而增强了金催化剂的活性. 其他研究也发现类似现象<sup>[51,74,75]</sup>.

此外, 采用冷等离子体同时制备金属纳米粒子和载体时, 可提高载体的比表面积、实现载体的掺杂等. Hua 等<sup>[49]</sup> 采用大气压同轴圆筒介质阻挡放电冷等离子体, 以氢气为工作气体, 对共沉淀法获得的  $\text{NiCO}_3\text{-MgCO}_3$  进行处理, 制备 Ni/MgO 催化剂, 并用于  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应. 研究表明, 冷等离子体制备催化剂比传统热还原制备催化剂表现出更高的比表面积, 更小的金属纳米粒子粒径和分散性. 在 700 °C 条件下, 对  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应活性比传统制备方法转化率提高约 20%. Hu 等<sup>[83]</sup> 采用大气压同轴圆筒介质阻挡放电冷等离子体, 以氩气为工作气体, 对溶胶-凝胶法制备的 Ni 和 Ti 前驱体进行处理, 制备 Ni/NiO/N-TiO<sub>2-x</sub> 异相结光催化剂. 研究表明, 部分 NiO 被还原为金属态 Ni, 形成了氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  和较多的氧空位, 促进了光生载流子的分离, 表现出优异的光催化产氢性能, 最佳活性是纯  $\text{TiO}_2$  的 250 倍.

## 5 冷等离子体制备金属催化剂面临的挑战与发展方向

冷等离子体是一种简单、快速、环保的金属催化剂制备新方法, 不但可实现高性能金属催化剂的制备, 还可以得到传统方法不易获得的特殊结构(如调控合金化、改变材料表面性质等), 并且可指导金属催化剂的制备和验证理论猜想, 具有重要的理论研究意义和实际应用价值. 本综述主要总结了冷等离子体制备金属催化剂的反应器结构、物理化学机理, 并对获得金属催化剂的结构特性进行了

分析讨论. 冷等离子体强化制备金属催化剂取得了长足的进展, 以下结合冷等离子体制备和金属催化剂发展现状, 分别对其面临的挑战和发展方向进行探讨和展望.

## 5.1 面临的挑战

冷等离子体制备金属催化剂面临诸多挑战, 主要可归结为以下两方面.

### 1) 规模化生产问题

能耗和规模化生产问题是决定一种新技术能否走向市场的关键问题. 冷等离子体制备金属催化剂能耗主要来源于放电功率和气体成本. 虽然等离子体的产生需要较高放电电压, 但放电功率并不高, 一般在几瓦到几十瓦之间. 此外, 工作气体流量一般在每分钟几十毫升到数升之间, 而且放电时间较短, 因此气体成本也较低. 相比之下, 传统制备方法需要长时间的高温焙烧过程, 同样需要通入气体, 且升温和保持较高温度的功率较大, 一般在千瓦级别, 能耗较高. 因此, 能耗问题不是冷等离子体制备金属催化剂的主要问题.

冷等离子体制备薄膜型金属催化剂, 是比较容易实现工业化生产的一个方向. 将待处理的薄膜型金属催化剂放置于冷等离子体区域, 通过移动薄膜可以实现均匀、快速处理. 而冷等离子体制备粉末和颗粒状金属催化剂则存在一定的问题, 以平行平板介质阻挡放电为例, 因受限于帕邢定律<sup>[84-86]</sup>, 目前反应器处理量一般为克级别, 因此亟需解决反应器放大问题<sup>[87]</sup>.

### 2) 结构可控制备问题

冷等离子体制备金属催化剂的物理机理和化学机理以及金属催化剂结构和冷等离子体放电特性之间的关系研究, 已经取得了很大进展. 如前所述, 研究人员采用冷等离子体技术确实制备了很多高性能的金属催化剂, 并不断拓展制备金属催化剂的应用领域. 但冷等离子体技术结合传统方法, 并不总能制备出高性能的金属催化剂<sup>[61]</sup>. 目前, 对冷等离子体制备金属催化剂的认识, 主要是已经确认的低气压冷等离子体的电子还原机制以及大气压冷等离子体的氢活性物种还原机制, 但对冷等离子体可控制备金属催化剂机理的认识仍然较为模糊. 实现可控制备的重点和难点在于如何通过实验和理论手段, 揭示冷等离子体中关键活性物种和实验参数对金属纳米粒子特性(如粒径、分散性、合金化

和晶化度等)和载体特性(如载体表面物种和结构变化等)的影响机制.

## 5.2 发展方向

### 1) 冷等离子体技术研究与发展

对冷等离子体技术制备金属催化剂, 要充分发挥其优势, 并改进存在的问题, 实现技术创新发展. 低气压冷等离子体需要昂贵复杂的真空设备, 但电子能量较高, 可采用安全可靠的情性气体作为工作气体, 实现金属催化剂的还原制备. 同时, 因其低温的特点, 在以不耐热材料为载体的金属催化剂制备中具有重要应用前景. 大气压冷等离子体制备金属催化剂, 放电装置简单、操作容易, 氢活性物种作为还原剂比电子具有更强的还原性. 针对较为容易还原的标准电极电势为正值的金属离子, 如果能以安全的情性气体作为工作气体, 那么采用大气压冷等离子体电子还原机制实现金属催化剂的制备将具有重要的理论和现实意义. 以纳秒脉冲等形式产生的大气压冷等离子体射流, 具有较高的电子温度, 在大气压冷等离子体电子还原制备金属催化剂方面, 具有一定的可行性. 此外, 结合实际需要还需发展新的放电方式, 如以不耐热材料为载体制备金属催化剂, 可采用表面介质阻挡放电和共面介质阻挡放电等方式.

### 2) 金属催化剂结构可控性制备

目前在冷等离子体制备金属催化剂方面, 主要偏重于应用领域的拓展以及对催化剂构效关系的简单分析, 而对冷等离子体强化制备物理和化学机理的认识, 还较为模糊. 亟待物理、化学和材料领域学者的协力合作, 对冷等离子体中关键活性物种、冷等离子体参数等进行诊断, 结合对催化剂构效关系的认识, 探明冷等离子体制备金属催化剂的影响机制, 可以调控金属纳米粒子的粒径、分散性、金属-载体相互作用、晶化度、合金化程度及晶面, 最终实现高性能金属催化剂结构的冷等离子体可控制备.

### 3) 与当前研究热点相结合

就原子经济学而言, 单原子金属催化剂制备是目前的研究热点, 也是未来催化剂制备的发展方向. 采用冷等离子体辅助并改进单原子金属催化剂制备, 实现高负载量和高稳定性单原子催化剂的制备, 是未来冷等离子体制备金属催化剂的一个重要发展方向.

由于冷等离子体具有低温优势,可在生命材料(肽、DNA等)和软物质(金属有机骨架材料,纺织品等)上制备金属纳米粒子,可以克服传统方法不能实现、其他新方法(如光还原法)能耗高的劣势。

就金属催化剂稳定性而言,在催化剂表面加一层碳或二氧化硅,增强金属纳米粒子在高温条件下的稳定性,是金属催化剂制备的一个重要方向。采用含碳气体(醇、CO等)为工作气体制备“铠甲催化剂”,利用其在冷等离子体作用下产生的活性物种实现金属离子还原;并利用含碳气体在冷等离子体作用下产生的碳残留物种,对制备的金属纳米粒子进行保护,是切实可行且具有重要理论研究意义和实际应用价值的技术创新。同时,碳物种还可以调节具有表面等离子共振效应的金属纳米粒子的等离子共振吸收峰位置。此外,对载体进行掺杂,尤其是氮掺杂碳材料,在等离子体制备中也有重要应用<sup>[88,89]</sup>。

## 参考文献

- [1] Wang L, Yi Y, Wu C, Guo H, Tu X 2017 *Angew. Chem.* **129** 13867
- [2] Sun Q D, Yu B, Liu C J 2012 *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 201
- [3] Liu C J, Zhao Y, Li Y, Zhang D S, Chang Z, Bu X H 2014 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2** 3
- [4] Wang Q, Song M, Chen C, Wei Y, Zuo X, Wang X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 033103
- [5] Zhou T, Jang K, Jang B W L 2013 *Catal. Today* **211** 147
- [6] Zhu B, Li X S, Liu J L, Liu J B, Zhu X, Zhu A M 2015 *Appl. Catal. B* **179** 69
- [7] Wang N, Shen K, Yu X, Qian W, Chu W 2013 *Catal. Sci. Technol.* **3** 2278
- [8] Guo F, Xu J Q, Chu W 2015 *Catal. Today* **256** 124
- [9] Zhang C, Zhou Y, Shao T, Xie Q, Xu J, Yang W 2014 *Appl. Surf. Sci.* **311** 468
- [10] Shao T, Zhang C, Long K, Zhang D, Wang J, Yan P, Zhou Y 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 3888
- [11] Pakhare D, Spivey J 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 7813
- [12] Liu C, Ye J, Jiang J, Pan Y 2011 *ChemCatChem* **3** 529
- [13] Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M, Qiao S Z 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 52
- [14] Cheng N, Stambula S, Wang D, Banis M, Liu J, Riese A, Xiao B, Li R, Sham T K, Liu L M, Botton G A, Sun X 2016 *Nat. Commun.* **7** 13638
- [15] Qiao B, Liu J, Wang Y G, Lin Q, Liu X, Wang A, Li J, Zhuang T, Liu J 2015 *ACS Catal.* **5** 6249
- [16] Saavedra J, Whittaker T, Chen Z, Pursell C J, Rioux R M, Chandler B D 2016 *Nat. Chem.* **8** 584
- [17] Huang H, Xu Y, Feng Q, Leung D Y C 2015 *Catal. Sci. Technol.* **5** 2649
- [18] Witvrouwen T, Paulussen S, Sels B 2012 *Plasma Processes Polym.* **9** 750
- [19] Liu C, Li M, Wang J, Zhou X, Guo Q, Yan J, Li Y 2016 *Chin. J. Catal.* **37** 340
- [20] Taghvaei H, Heravi M, Rahimpour M R 2017 *Plasma Processes Polym.* **14** 1600204
- [21] Brault P 2016 *Plasma Processes Polym.* **13** 10
- [22] Di L, Zhang J, Zhang X 2018 *Plasma Processes Polym.* **15** 1700234
- [23] Wang Z, Zhang Y, Neyts E C, Cao X, Zhang X, Jang B W L, Liu C J 2018 *ACS Catal.* **8** 2093
- [24] Yang W, Yu Y, Wang L, Yang C, Li H 2015 *Nanoscale* **7** 2877
- [25] Yu Y, Yang W, Sun X, Zhu W, Li X Z, Sellmyer D J, Sun S 2014 *Nano Lett.* **14** 2778
- [26] Yang W, Lei W, Yu Y, Zhu W, George T A, Li X Z, Sellmyer D J, Sun S 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 7075
- [27] Yu Y, Sun K, Tian Y, Li X Z, Kramer M J, Sellmyer D J, Shield J E, Sun S 2013 *Nano Lett.* **13** 4975
- [28] Yu Y, Mukherjee P, Tian Y, Li X Z, Shield J E, Sellmyer D J 2014 *Nanoscale* **6** 12050
- [29] Qiao B, Wang A, Yang X, Allard L F, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T 2011 *Nat. Chem.* **3** 634
- [30] Abbet S, Sanchez A, Heiz U, Schneider W D, Ferrari A M, Pacchioni G, Rösch N 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 3453
- [31] Moses-DeBusk M, Yoon M, Allard L F, Mullins D R, Wu Z, Yang X, Veith G, Stocks G M, Narula C K 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12634
- [32] Lu J, Aydin C, Browning N D, Gates B C 2012 *Angew. Chem.* **124** 5944
- [33] Kistler J D, Chotigkrai N, Xu P, Enderle B, Praserthdam P, Chen C Y, Browning N D, Gates B C 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 8904
- [34] Sun S, Zhang G, Gauquelin N, Chen N, Zhou J, Yang S, Chen W, Meng X, Geng D, Banis M N, Li R, Ye S, Knights S, Botton G A, Sham T K, Sun X 2013 *Sci. Rep.* **3** 1775
- [35] Hu P, Huang Z, Amghouz Z, Makkee M, Xu F, Kapteijn F, Dikhtiarenko A, Chen Y, Gu X, Tang X 2014 *Angew. Chem.* **126** 3486
- [36] Huang Z, Gu X, Cao Q, Hu P, Hao J, Li J, Tang X 2012 *Angew. Chem.* **124** 4274
- [37] Zhang H, Kawashima K, Okumura M, Toshima N 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13498
- [38] Guo X, Fang G, Li G, Ma H, Fan H, Yu L, Ma C, Wu X, Deng D, Wei M, Tan D, Si R, Zhang S, Li S, Sun L, Tang Z, Pan X, Bao X 2014 *Science* **344** 616
- [39] Liu P, Zhao Y, Qin R, Mo S, Chen G, Gu L, Chevrier D M, Zhang P, Guo Q, Zang D, Wu B, Fu G, Zheng N 2016 *Science* **352** 797
- [40] Zhou Y, Xiang Z, Cao D, Liu C J 2014 *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 1359
- [41] Wang W, Wang Z, Yang M, Zhong C J, Liu C J 2016 *Nano Energy* **25** 26
- [42] Buitrago-Sierra R, García-Fernández M J, Pastor-Blas M M, Sepúlveda-Escribano A 2013 *Green Chem.* **15** 1981

- [43] Wang W, Wang Z, Wang J, Zhong C J, Liu C J 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600486
- [44] Zhou Y 2014 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [周游 2014 博士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [45] Hong J, Chu W, Chernavskii P A, Khodakov A Y 2010 *J. Catal.* **273** 9
- [46] Ratanatawanate C, Macias M, Jang B W L 2005 *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 9868
- [47] Li Y, Jang B W L 2011 *Appl. Catal. A* **392** 173
- [48] Wu Y W, Chung W C, Chang M B 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 8071
- [49] Hua W, Jin L, He X, Liu J, Hu H 2010 *Catal. Commun.* **11** 968
- [50] Di L, Li Z, Lee B, Park D W 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 11372
- [51] Zhang S, Li X S, Zhu B, Liu J L, Zhu X, Zhu A M, Jang B W L 2015 *Catal. Today* **256** 142
- [52] Di L, Xu Z, Wang K, Zhang X 2013 *Catal. Today* **211** 109
- [53] Qi B, Di L, Xu W, Zhang X 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 11885
- [54] Li Y, Liu G, Lei S, Chu W, Dai X, Yin Y 2008 *Plasma Sci. Technol.* **10** 551
- [55] Xu Y, Chen Y, Li J, Zhou J, Song M, Zhang X, Yin Y 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 13085
- [56] Dao V D, Choi Y, Yong K, Larina L L, Shevaleevskiy O, Choi H S 2015 *J. Power Sources* **274** 831
- [57] Dao V D, Tran C Q, Ko S H, Choi H S 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 4436
- [58] Wang J, Kattel S, Wang Z, Chen J G, Liu C J 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 21321
- [59] Wang W, Anderson C F, Wang Z, Wu W, Cui H, Liu C J 2017 *Chem. Sci.* **8** 3310
- [60] Li Z, Meng J, Wang W, Wang Z, Li M, Chen T, Liu C J 2017 *Carbohydr. Polym.* **161** 270
- [61] Li Z, Zhang X, Zhang Y, Duan D, Di L 2018 *Plasma Sci. Technol.* **20** 014016
- [62] Di L, Zhang X, Lee B, Lu P, Ahn W S, Park D W 2017 *Plasma Chem. Plasma Process.* **37** 1535
- [63] Zou J J, Zhang Y P, Liu C J 2006 *Langmuir* **22** 11388
- [64] Hu S J, Long H L, Xu Y, Shang S Y, Yin Y X 2011 *Chin. J. Catal.* **32** 340 (in Chinese) [胡诗婧, 龙华丽, 徐艳, 尚书勇, 印永祥 2011 催化学报 **32** 340]
- [65] Sawada Y, Tamaru H, Kogoma M, Kawase M, Hashimoto K 1996 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 2539
- [66] Sawada Y, Taguchi N, Tachibana K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 6506
- [67] Di L, Zhang X, Xu Z, Wang K 2014 *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 301
- [68] Kim T, Lee D H, Jo S, Pyun S H, Kim K T, Song Y H 2016 *ChemCatChem* **8** 685
- [69] Di L, Zhang X, Xu Z 2014 *Plasma Sci. Technol.* **16** 41
- [70] Dao V D, Jin I K, Choi H S 2016 *Electrochim. Acta* **201** 1
- [71] Oh H J, Dao V D, Choi H S 2017 *J. Alloy. Compd.* **705** 610
- [72] Peng H, Ma Y, Liu W, Xu X, Fang X, Lian J, Wang X, Li C, Zhou W, Yuan P 2015 *J. Energy Chem.* **24** 416
- [73] Wang X, Xu W, Liu N, Yu Z, Li Y, Qiu J 2015 *Catal. Today* **256** 203
- [74] Di L, Zhan Z, Zhang X, Qi B, Xu W 2016 *Plasma Sci. Technol.* **18** 544
- [75] Di L, Duan D, Zhang X, Qi B, Zhan Z 2016 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **44** 2692
- [76] Zhang X, Xu W, Duan D, Park D W, Di L 2018 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **46** 2776
- [77] Zhou C, Chen H, Yan Y, Jia X, Liu C J, Yang Y 2013 *Catal. Today* **211** 104
- [78] Xu Z, Qi B, Di L, Zhang X 2014 *J. Energy Chem.* **23** 679
- [79] Di L B, Duan D Z, Park D W, Ahn W S, Lee B J, Zhang X L 2017 *Top. Catal.* **60** 925
- [80] Fang M, Wang Z Y, Liu C J 2017 *Acta Phys. Chim. Sin.* **33** 435
- [81] Xu W, Zhan Z, Di L, Zhang X 2015 *Catal. Today* **256** 148
- [82] Deng X Q, Zhu B, Li X S, Liu J L, Zhu X, Zhu A M 2016 *Appl. Catal. B* **188** 48
- [83] Hu S, Li F, Fan Z, Gui J 2014 *J. Power Sources* **250** 30
- [84] Fu Y, Luo H, Zou X, Wang X 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 065035
- [85] Fu Y, Yang S, Zou X, Luo H, Wang X 2016 *Phys. Plasmas* **23** 093509
- [86] Fu Y, Zhang P, Verboncoeur J P 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 054102
- [87] Cole J, Zhang Y, Liu T, Liu C J, Sankaran R M 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 304001
- [88] Wang Y, Yu F, Zhu M, Ma C, Zhao D, Wang C, Zhou A, Dai B, Ji J, Guo X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 2011
- [89] Wang L, Dou S, Xu J, Liu H K, Wang S, Ma J M, Dou S X 2015 *Chem. Commun.* **51** 11791

## REVIEW

# Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma\*

Li Zhuang<sup>1)</sup> Di Lan-Bo<sup>1)†</sup> Yu Feng<sup>2)</sup> Zhang Xiu-Ling<sup>1)‡</sup>1) (*College of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China*)2) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China*)

( Received 30 July 2018; revised manuscript received 5 September 2018 )

## Abstract

Cold plasma is a kind of non-thermal plasma, and characterized by high electron temperature (1–10 eV) and low gas temperature, which can be close to room temperature. It has been proved to be a fast, facile and environmentally friendly new method for synthesizing supported metal catalysts. Enhanced synthesis of metal catalysts by cold plasma consists of complex physical and chemical reactions. On the one hand, the active environment provided by cold plasma, can not only speed up the chemical reactions, shorten the reaction time from a few hours to several minutes, but also realize the kinetically or thermodynamically infeasible chemical reactions to achieve unconventional preparation. On the other hand, the phase contact behavior on a mesoscopic scale is influenced during cold plasma enhanced preparation, thereby the metal catalysts with structure different from that synthesized by traditional method. This review summarizes the reactor structure, physical and chemical mechanism for synthesizing metal catalysts by cold plasma, as well as the structure characteristics of the obtained metal catalysts. According to the working pressure, cold plasma can be categorized into low-pressure (LP) cold plasma and atmospheric-pressure (AP) cold plasma. The LP cold plasma is often generated by radio frequency glow discharge or direct current glow discharge, while the AP cold plasma is generally generated by dielectric barrier discharge and AP cold plasma jet. Energetic electrons are deemed to be the reducing agents for LP cold plasma. However, due to the frequent collisions among the electrons and gas molecules at atmospheric pressure, the electron energy in AP cold plasma is not high enough to reduce the metal ions directly. Therefore, hydrogen-containing gases are often adopted to generate active hydrogen species to reduce the metal ions. The process of synthesizing the metal catalysts by using the cold plasma is a fast, low-temperature process, and in the preparation process there exists a strong Coulomb repulsion. Therefore, metal catalysts with small size and high dispersion of metal nanoparticles, strong metal-support interaction, as well as specific metal structures (alloying degree and crystallinity) and modified supports can be obtained. Correspondingly, metal catalysts with high catalytic activity and stability can be synthesized. In addition, the challenges of preparing the cold plasma are discussed, and the future development is also prospected.

**Keywords:** cold plasma, metal catalysts, electron reduction, active hydrogen species

**PACS:** 52.77.-j, 82.33.Xj, 52.40.Hf, 94.20.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181451

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21773020, 21673026), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11505019), the Liaoning Innovative Talents in University, China (Grant No. LR2017025), and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20180550085).

† Corresponding author. E-mail: [dilanbo@163.com](mailto:dilanbo@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [xiulz@sina.com](mailto:xiulz@sina.com)