

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

非热等离子体在能源材料缺陷工程中的应用*

解志鹏 张达 梁风†

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

(2025年9月1日收到; 2025年9月27日收到修改稿)

非热等离子体 (non-thermal plasma, NTP) 作为一种在接近室温条件下高效实现材料制备与改性的先进技术, 近年来在能源材料领域备受关注. 由于其电子温度高而整体气体温度低, NTP 能够在避免热损伤的前提下, 通过引入空位、杂原子掺杂, 调控孔隙率和表面粗糙程度等多尺度缺陷, 显著改善电极材料的电化学性能. 等离子体-材料表面相互作用是一个复杂的体系, 涉及等离子体与材料之间的相互影响规律, 深入理解该作用机制对实现 NTP 精准调控材料缺陷类型、密度、空间分布至关重要. 本综述系统总结了 NTP 在能源材料刻蚀和掺杂领域的应用, 重点阐述了缺陷的生成及其对等离子体与材料表面相互作用的影响. 最后, 分析了 NTP 技术规模化应用过程中面临的主要挑战并对其未来发展进行了展望.

关键词: 非热等离子体, 等离子体-材料表面相互作用, 缺陷, 能源材料

PACS: 52.77.-j, 52.40.Hf, 52.77.Bn, 82.33.Xj

DOI: 10.7498/aps.74.20251185

CSTR: 32037.14.aps.74.20251185

1 引言

能源危机与环境污染对可持续能源提出了迫切需求^[1,2]. 研究表明, 缺陷通常对材料的电学、热学、光学、磁学、声学 and 力学性能产生显著影响^[3-5]. 随着固体缺陷研究的发展, 固体缺陷化学的一些基础理论已逐步建立, 缺陷工程已被广泛应用于功能材料研究中, 尤其在光电、催化和储能等前沿领域^[6-8]. 作为一种有效的缺陷调控手段, 等离子体改性技术受到了研究者的广泛关注^[9-11].

等离子体被称为物质的第四态, 由电子、离子、分子、自由基、光子及其他激发态物种组成. 1928年, 美国科学家欧文·朗缪尔 (Irving Langmuir) 首次将“等离子体”一词引入物理学, 用以描述带电粒子的集体行为^[12]. 等离子体可通过电离气体产

生, 当提供足够能量引发气体分子与电子碰撞时即可发生电离^[13-15]. 等离子体按温度可分为高温等离子体和低温等离子体. 根据热力学平衡性质, 低温等离子体又可进一步分为局部热力学平衡的热等离子体和非热力学平衡的非热等离子体 (non-thermal plasma, NTP). 热等离子体的电子温度 (T_e) 和气体温度 (T_g) 近似相等 (<2 eV, 1 eV = 11605 K), NTP 具有高 T_e (可达几 eV) 和低 T_g (可接近室温)^[16]. NTP 中的高能粒子轰击过程可在温和条件下有效促进热力学不利反应的发生^[17-19]. 更重要的是, 大量高动量的活性物种通过物理和化学效应 (如引起材料表面的原子重排、缺陷形成及非晶化) 与材料相互作用^[14,20], 为原位生成具有可控缺陷 (活性位点) 的新材料提供了必要条件. 近年来, 等离子体技术因其操作简便、高效、环境友好等优势, 已成为改性电极材料的重要手段. 本综述首先介绍等离子体与材料表面的相互作用机制

* 国家自然科学基金 (批准号: 12205127, 12575270, 12175089)、云南省科技厅基础研究计划 (批准号: 202301AU070064, 202401AV070008, 202401AT070329) 和云南省“兴滇英才支持计划” (批准号: KKXY202252001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liangfeng@kust.edu.cn

及其对精准调控缺陷类型、密度、空间分布的影响,并揭示缺陷在此过程中的作用.此外,讨论了通过刻蚀、掺杂途径实现的等离子体-材料表面相互作用在能源转换材料中的应用.最后,展望了等离子体技术的发展前景,以期为读者深入理解等离子体与材料表面相互作用提供参考,并推动该技术的进一步应用.

2 等离子体-材料表面相互作用

等离子体与材料相互作用过程对改性的效率与选择性具有关键影响.该作用决定了从等离子体主体传递至材料表面的物质流与能量流,其性质与通量直接决定表面改性的效果.在等离子体中,自由电子与气态物种碰撞,产生离子、中性粒子、电子和光子^[21,22].在等离子体主体内部,正负电荷总量基本相等,呈现“准电中性”.然而,当等离子体与材料表面接触时,由于电子质量极小、热运动速度极快,它们会以极高的速率率先到达并撞击表面,导致表面累积负电荷并相对于等离子体主体呈现负电位.这一负电位会排斥后续的电子,同时强烈吸引带正电的离子向其加速运动.最终,在材料表面附近形成一个正离子浓度远大于电子浓度的非电中性薄层区域,即等离子体鞘层(图1(a)).鞘层内存在的强电场,是加速离子、赋予其定向动能,

从而调控从等离子体主体传递至表面的能量流和物质流的关键,为跨越多重时空尺度调控等离子体-表界面反应提供了有效机制^[23-26].例如,碳纳米管(CNTs)和石墨烯的垂直取向受等离子体鞘层方向的显著影响^[27-29].如图1(b)所示,等离子体中的入射活性粒子与材料表面发生动量传递,可能导致表面原子或离子被溅射,进而在晶格中形成空位缺陷.该过程中,离子和活性中性粒子的能量通常分别高于5 eV和介于0.025—0.05 eV之间^[22].溅射程度受入射粒子类型、能量和方向的影响.目前已报道的空位类型包括阳离子空位、阴离子空位及多重空位等^[10,30].除物理溅射外,等离子体中的激发/带电粒子具有高化学活性,可促进化学反应(如反应离子刻蚀)形成挥发性产物.这些物理和化学反应共同导致表面刻蚀效应.空位缺陷指一个或少数几个原子的缺失,而孔缺陷则涉及大范围原子的缺失,形成含微孔、介孔和大孔的分级孔结构^[31](图1(c)).鞘层内形成的电场强度是调控能量流和物质流的有效手段^[32].鞘层的形成提高了表面改性效率,如图1(d)所示,当高能掺杂剂离子与材料表面原子发生碰撞,若传递给被撞原子的能量超过了其位移阈值,该原子就会被撞离其原来的晶格位置,掺杂剂离子会留在材料表面,进而形成掺杂缺陷.

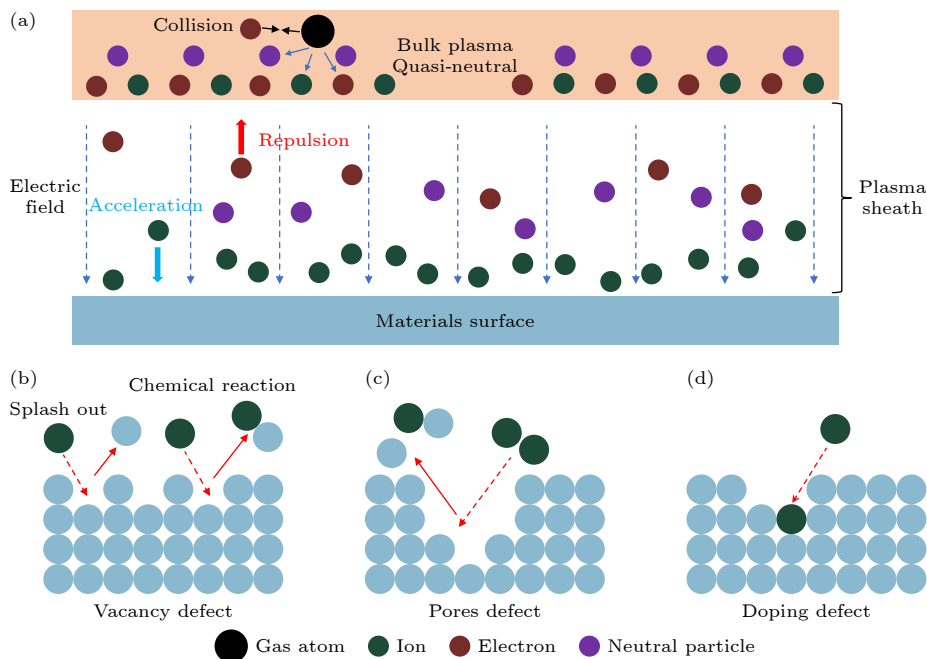


图 1 (a) 等离子体鞘层, (b) 空位缺陷, (c) 孔缺陷, (d) 掺杂缺陷示意图

Fig. 1. Schematic of (a) plasma sheath, (b) vacancy defect, (c) pore defect, and (d) doping defect.

等离子体在介观尺度上与材料接触会影响其放电特性. 当等离子体与具有复杂表面形貌 (如微米至纳米尺度特征) 的材料接触时, 表面与等离子体主体之间会形成复杂的鞘层分布. 如图 2 所示, 材料表面局部凸起结构曲率半径较小, 根据尖端效应, 鞘层内部电场线在此区域更为密集. 为了维持相同的电势差, 该区域鞘层厚度会明显变薄, 导致电场强度远高于平坦区域, 正离子动能显著提升. 在等离子体刻蚀工艺中, 凸起部分会被优先刻蚀; 而沉积工艺中, 尖端区域沉积速率会显著加快. 相反, 表面局部凹陷结构会增大鞘层厚度. 因此, 在复杂形貌的表面上, 物质流和能量流的分布不均匀, 某些区域接收的离子通量更大 [33,34]. 此外, 处理材料在放电区内的堆积可能增强鞘层内电场 [35]. 增强的电场在接触点附近引起更明显的电子加热, 影响电子能量分布函数 (EEDF), 从而提高电子碰撞解离和电离速率, 进而影响等离子体的化学成分. 研究表明, 铁电材料和沸石可以将电场增强十倍以上 [36,37]. 这种增强效应通过改变 EEDF 显著提高等离子体的氧化能力 [38,39]. 因此, 等离子体性质与处理材料的结构密切相关, 材料的粗糙度、介电常数、几何形状和表面孔隙率等因素均会通过影响电场分布而对放电特性产生重要影响.

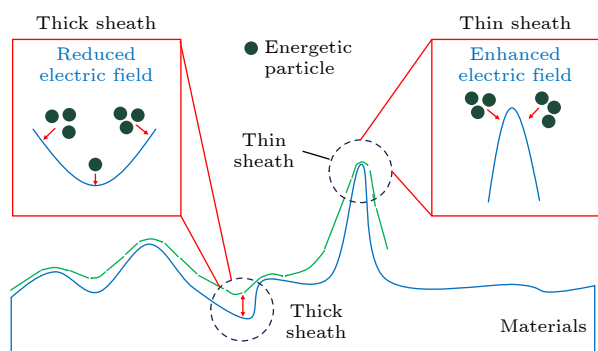


图 2 材料表面结构对等离子体鞘层的影响示意图
Fig. 2. Schematic of the influence of material surface structure on the plasma sheath.

如图 3(a) 所示, 电场将离子吸引到正在生长的纳米管间的空隙中, 导致纳米管侧面附近的碳通量密度显著提高 [23]. 在窄纳米管的情况下, 该现象更为明显, 可能引起纳米管由单壁向多壁转变. 如图 3(b) 所示, Cvelbar 等 [40] 通过调节衬底偏压控制等离子体产生的鞘层电场, 进而控制纳米锥的形状. 当下基板加载偏压时, 等离子体处理形成薄而长的单晶赤铁矿纳米针薄膜 (直径 50 nm, 长度

1200 nm). 而在 150 V 的偏压下, 纳米针底面直径增大至 200—300 nm, 长度可达 1500 nm, 甚至在更高的加工温度下能达到 2500 nm. 数值模拟表明, 衬底形貌与等离子体通量分布密切相关. 该团队后续研究通过调控鞘层电场和吸附原子密度, 制备了混合纳米锥-纳米壁阵列: 纳米线阵列首先在衬底表面形成, 随后受屏蔽的纳米壁开始生长; 纳米线在等离子体加热和强材料通量 (受等离子体产生的鞘层电场影响) 作用下被拉长. 图 3(c) 展示了由纳米线和纳米壁组成的模型图案及数值模拟结果, 可见长纳米线附近的电场明显强于纳米壁. 模型还表明吸附原子的表面密度影响原子对纳米壁的通量和纳米线基底的溶解, 突出了表面偏压在形成特定生长形态中的重要性 [41]. 此外, 基底材料的导电性也对鞘层形状和非均匀程度起关键作用, 进而影响从等离子体主体到表面的能量流和物质流 [33,34,42,43].

非热等离子体处理属于表面处理工艺. 对于非多孔材料 (如固体薄膜), 放电主要发生在表面, 但活性物质的扩散使处理具有一定深度. 对于多孔结构, Bogaerts 等 [35,44-46] 通过建模对等离子体在多孔结构中的放电行为进行了开创性研究. 研究表明, 等离子体可在表面孔隙中产生均匀的氦介质阻挡放电 (DBD) 等离子体, 当材料孔径为 10 μm 且介电常数小于 50 时, 等离子体能够均匀形成 [45]. 该行为可用德拜长度解释, 德拜长度是判断等离子体流光能否穿透材料孔隙的关键参数, 其大小主要取决于电子密度和温度: 电子密度越高、温度越低, 德拜长度越短. 在等离子体处理催化材料过程中, 反应气体中形成的流光放电会显著提高电子密度, 减小德拜长度. 此外, 较高的放电电压可进一步增强电场强度, 有利于流光穿透更小的孔隙结构, 从而使等离子体流光有效渗透至纳米尺度孔隙内部, 实现材料微观结构的高效处理 [45].

3 电极材料刻蚀

与传统的湿化学蚀刻 (特别是腐蚀性酸或碱) 相比, 等离子体蚀刻是一种无液体参与的干法工艺, 完全依赖等离子体气源与目标材料之间的反应, 具有高重复性和可控性. 通过控制等离子体气源成分和放电功率, 可有效提升刻蚀的选择性与效率, 从而精准设计材料表面结构并引入特定缺陷.

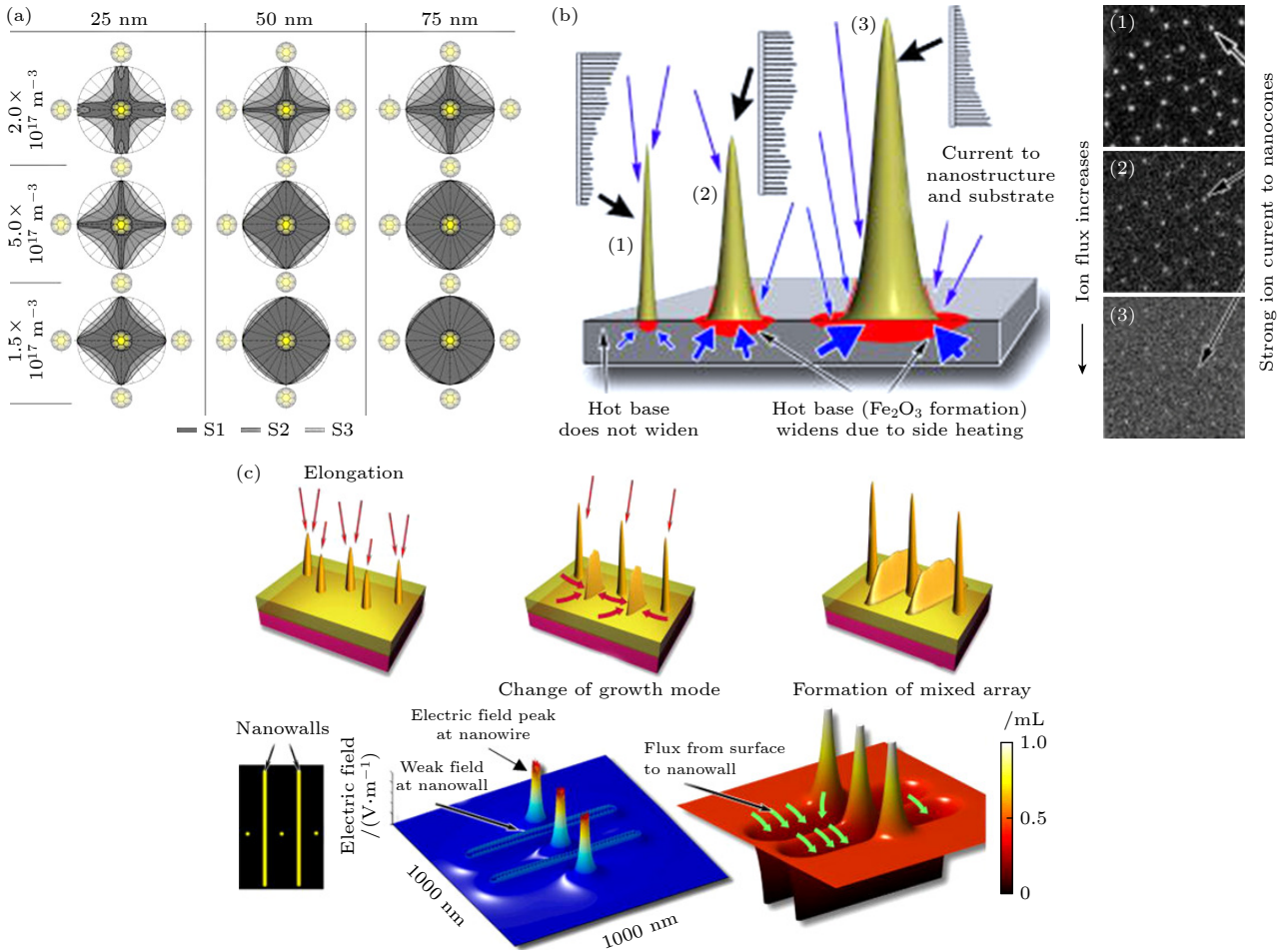


图 3 (a) 在矩形排列的单个纳米管附近离子通量的分布随等离子体密度和纳米管直径变化. 电子温度 $T_e = 2 \text{ eV}$, 离子通量分布相对于相邻纳米管的方向以暗黄色圆圈表示, S1, S2 和 S3 分别表示位于基底表面上方 75, 50 和 25 nm 处的纳米管横截面^[23]; (b) 在基于射频等离子体的工艺中生长出的尖且长的碳纳米锥体生长机制和扫描电子显微镜图像^[40]; (c) 混合阵列的合成示意图以及模型图案内原子密度和电场的相应数值模拟^[41]

Fig. 3. (a) The distribution of ion flux near the single nanotubes arranged in a rectangular pattern varies with plasma density and nanotube diameter, the electron temperature $T_e = 2 \text{ eV}$, the ion flux distribution is indicated by dark yellow circles relative to the direction of the adjacent nanotubes, and S1, S2, and S3 respectively represent the cross-sections of nanotubes located 75, 50, and 25 nm above the substrate surface^[23]; (b) the growth mechanism and SEM images of sharp, long carbon nanocones grown in a RF plasma-based process^[40]; (c) schematic of the synthesis of a mixed array, and corresponding numerical simulations of the adatom density and electric field within the model pattern^[41].

近年来, 等离子体刻蚀已成为能源材料研究的热点^[9,47-50].

碳材料因其独特的六边形网络结构易于进行结构调控, 可实现孔结构 (由缺陷演变) 的连续调控, 且孔径分布宽. Zhong 等^[51] 利用射频等离子体处理 Fe—N/C 催化剂, 采用空气作为等离子体激发介质, 工作压力为 80 Pa, 射频功率为 29.6 W. 结果表明, 未处理的催化剂表面光滑完整 (图 4(a)), 而经空气等离子体处理 120 s 后 (即 Fe—N/C-120), 材料表面变得粗糙并出现有序的沟槽结构 (图 4(b)), 表明空气等离子体有效刻蚀了材料表面结构. 如图 4(c) 所示, 在 120 s 内, 随着等离子体处理时间

的延长, 拉曼光谱 I_D/I_G 值逐渐增大, 表明等离子体蚀刻过程中产生了碳空位、Stone-Wales 缺陷以及边缘缺陷等拓扑缺陷. 然而, 继续延长刻蚀时间至 240 s, 材料 I_D/I_G 值突然逐渐下降. 尽管作者未对该现象进行解释, 但可以结合等离子体特性及后续 BET 测试分析这一现象产生的原因: 如图 4(d) 所示, 材料比表面积从 $1730 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $1963 \text{ m}^2/\text{g}$, 这归因于等离子体中高能粒子轰击导致碳原子溅射, 产生缺陷并增加微孔数量, 促使 I_D/I_G 值以及比表面积增大; 随着处理时间延长, 微孔数量增多并链接成中孔甚至大孔, 孔容积增大 (图 4(e)), 进一步提高了材料比表面积; 但随着处理时间继续

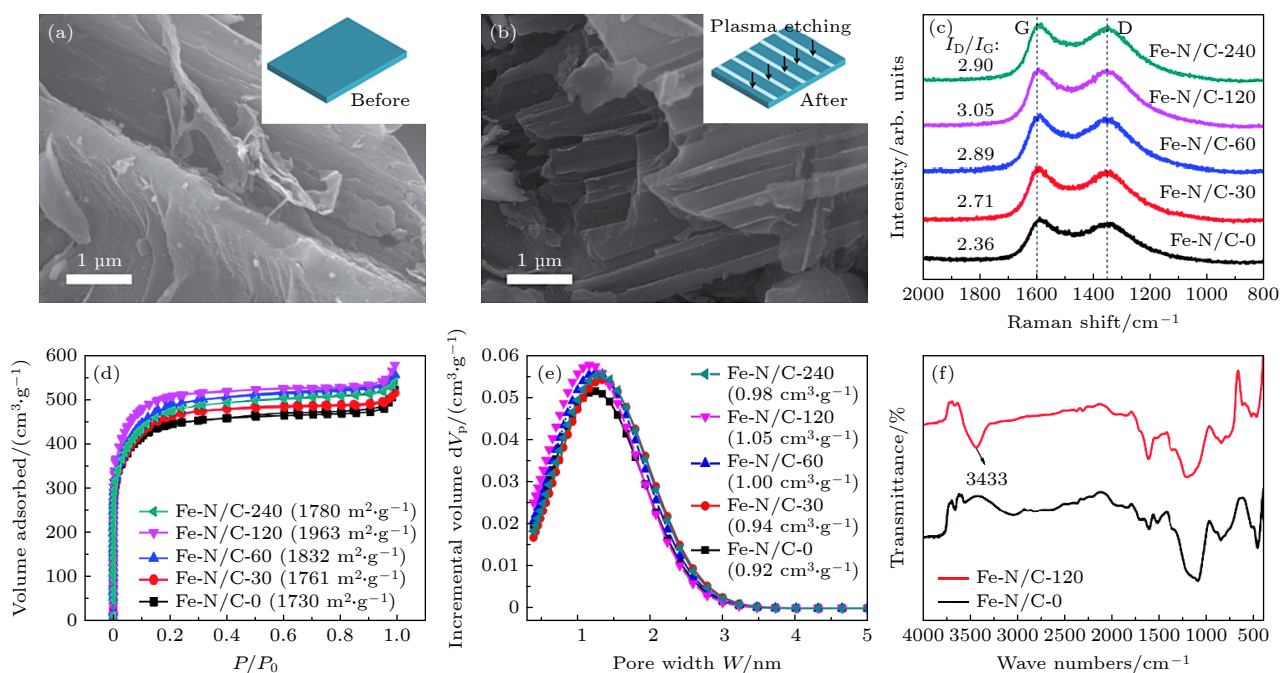


图 4 (a) Fe—N/C-0 和 (b) Fe—N/C-120 的 SEM 图像, 等离子体刻蚀对 Fe—N/C 的结构表征; (c) 拉曼光谱; (d) 氮气吸脱附曲线; (e) 孔径分布; (f) 傅里叶红外光谱^[51]

Fig. 4. SEM images of (a) Fe—N/C-0 and (b) Fe—N/C-120; (c) Raman spectra; (d) N₂ adsorption–desorption curves; (e) pore size distributions; (f) FT-IR spectra^[51].

延长, 材料表面粗糙程度进一步增大并影响了等离子体鞘层的均匀性, 凸起结构更易被刻蚀, 导致 240 s 时比表面积降至 1780 m²/g, 孔容积也相应下降 (0.98 cm³/g). 此外, 空气等离子体处理过程中, 激发的氧活性粒子轰击材料表面并被捕获, 形成羟基 (—OH) 等官能团, 显著增大了亲水官能团浓度 (图 4(f)). Fe—N/C-120 在碱性电解液中表现出优异的性能, 起始电位为 1.041 V, 极限电流达 6.29 mA/cm² (负载量为 0.6 mg/cm²). 缺陷含量增大提高了材料比表面积, 还为提高金属催化剂负载量提供了一种有效途径. Zha 等^[52] 采用射频 (RF) 等离子体处理了氮掺杂单壁碳纳米管, Ar/NH₃ 等离子体刻蚀引入更多缺陷和活性官能团, 增大表面自由能, 使表面对 PtNi 纳米颗粒的吸附能力增强, 有利于均匀负载更多 PtNi 纳米颗粒^[53], 从而提升催化剂电化学性能.

晶体材料具有高度有序的结构, 其性能取决于晶体结构的完整性. 等离子体改性技术因可避免高温热损伤、作用时间短且无需酸碱后处理等优势, 在晶体材料表面改性中具有不可替代的作用. 氧空位可通过改变材料的电子结构和局部化学环境, 优化其电导率、离子扩散速率和反应动力学. 因此调控氧空位已成为改性能源材料的重要研究方向.

Pasupathi 等^[54] 通过 Ar 辉光放电等离子体处理 (Ni, Co, Cr, Mn, Mo)₃O₄ 高熵氧化物 (HEO) 纳米颗粒, 在表面引入氧空位. 光学发射光谱 (OES) 在 650—850 nm 波长范围内显示出明显的 Ar (2p₁–1sG) 发射谱线. 等离子体中高能 Ar 离子和中性粒子的连续轰击将动能传递给表面原子, 使氧原子从晶格位置脱离并产生氧空位. 氧空位的形成受等离子体处理时间、压力和功率的影响. 此外, Ar 与材料表面之间的相互作用产生局部加热, 增加表面原子迁移率, 促进氧原子从 HEO 晶格位点更有效地脱出, 从而增加表面活性位点数量. 活性位点的增加不仅增强电荷转移, 还改善了吸附-解吸动力学, 使氧空位诱导的 HEO 纳米颗粒表现出优异的析氧反应和析氢反应活性, 仅需 246 mV 和 197 mV 的低过电位即可达到 50 mA/cm² 的电流密度.

近年来, 非热等离子体刻蚀在锂离子电池、钠离子电池领域逐渐崭露头角, Zhang 等^[55] 采用 DBD 等离子体辅助球磨技术制备 P-Si/C/Bi 复合材料作为锂离子电池负极 (图 5(a)). DBD 辅助球磨处理引入了空位和位错^[56,57], 在原子水平上优化了微观结构并使材料表面功能化. 该处理诱导了材料中晶界的迁移, 增加了表面积并产生增强电化学性能的活性位点. 此外, 空位的引入有效缓解了

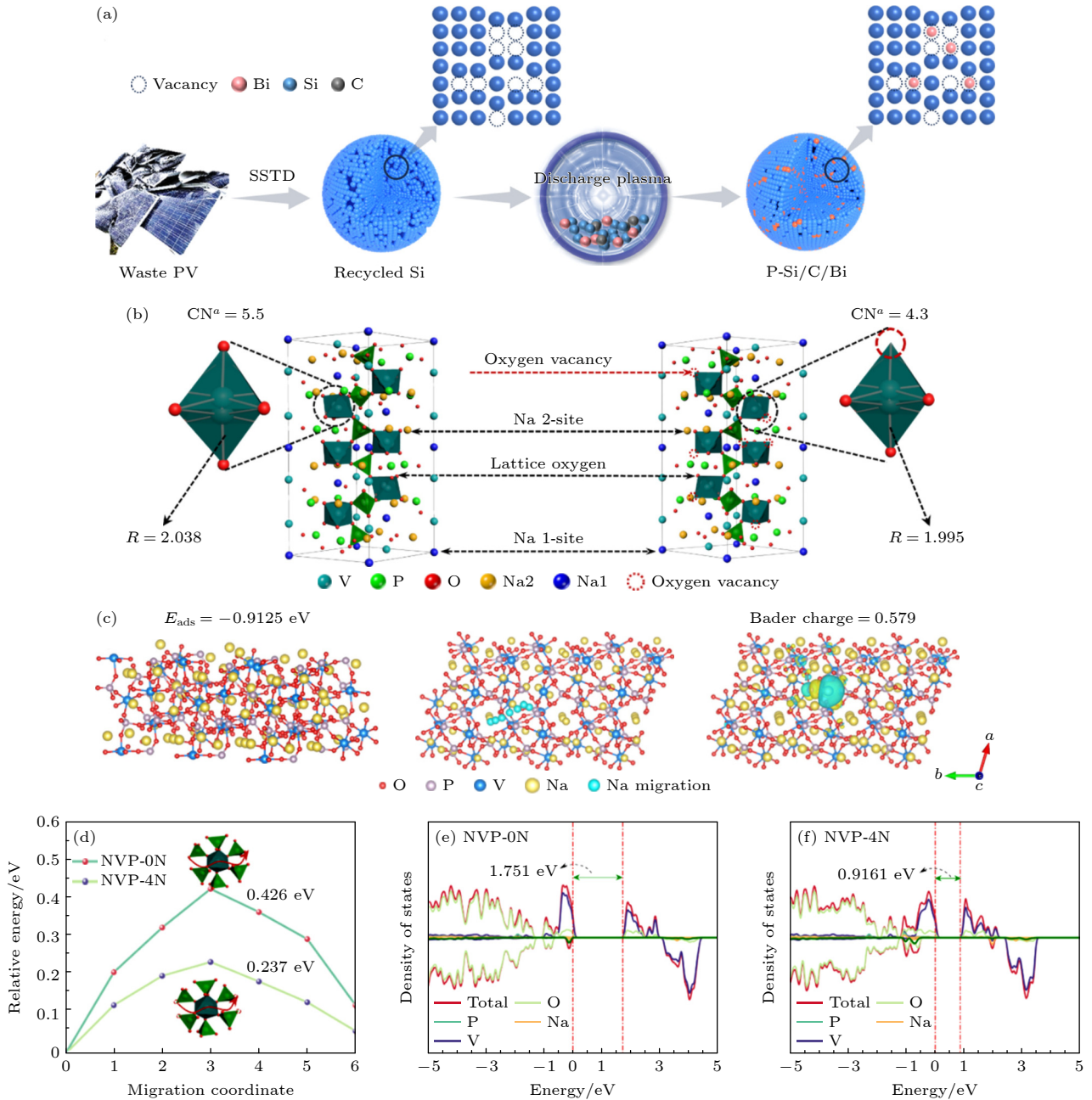


图 5 (a) P-Si/C/Bi 复合材料的制备工艺及概念设计; (b) NVP 的示意图和第一性原理计算; (c) 优化后的 NVP-4N 中间层中 Na 原子的吸附构型及吸附 Na 的电荷密度差, 黄色和青色电子云分别代表电子积累和耗尽; (d) 计算的 NVP-0N 和 NVP-4N 中 Na^+ 的扩散势垒分布; (e), (f) NVP-0N 和 NVP-4N 的映射态密度^[58]

Fig. 5. (a) Fabrication process and conceptual design of P-Si/C/Bi composite; (b) schematic illustration for NVP and first-principles calculation; (c) optimized adsorption configuration and charge density differences of a Na atom in the interlayer: yellow and cyan electron clouds represent electron accumulation and depletion, respectively; (d) calculated diffusion barrier profiles of Na^+ for NVP-0N and NVP-4N; (e) pore size distributions, and (e), (f) projected density of states of NVP-0N and NVP-4N^[58].

充放电过程中硅的体积效应, 保证了复合材料的结构完整性. Dong 等^[58]创新性地采用 DBD 等离子体对 $Na_3V_2(PO_4)_3(NVP)$ 极片进行多尺度改性, 通过优化工艺参数利用高能离子将晶格氧从 NVP 中去除并生成氧空位. 第一性原理计算表明(图 5(b)), 富含氧空位的 NVP-4N 的 Na 吸附能

(0.9125 eV) 低于未处理的 NVP-0N(0.5161 eV), 说明氧空位热力学上有利于 Na 的吸附(图 5(c)). 此外, NVP-4N 的 Na^+ 扩散势垒为 0.237 eV, 显著低于 NVP-0N 的 0.426 eV(图 5(d)). 样品电荷密度差如图 5(c) 所示, NVP-4N 中氧空位附近的电子积累(黄色)和耗尽(青色)区域更大, 表明该区

域反应性增强, 氧化还原速率提高. 贝德电荷分析显示, NVP-4N 对 Na 的吸附电荷为 0.579 eV, 高于 NVP-0N 的 0.311 eV, 表明氧空位周围电子云密度增加, 有利于 Na^+ 的吸附并增强反应性. 此外, 更多电子参与传导过程证明了材料的电子导电性有所提高. 基于态密度分析, NVP-0N 的带隙约为 1.751 eV (图 5(e)), 表明其导电性差、反应动力学慢. 氧空位的引入导致费米能级进入导带, 带隙减小至 0.9161 eV, 显著提高了导电性 (图 5(f)). 最终, NVP-4N 电极在 20C 倍率下具有 81.1 mAh/g 的比容量, 8000 次循环后容量保持率达 75%, 容量提升了 18%, 循环性能提高了 3 倍.

4 杂原子掺杂电极材料

掺杂异质原子是调控材料电子性质、表面化学和元素组成的有效手段, 已成为能源材料改性的常用手段. NTP 自上而下的改性处理 (掺杂、蚀刻或剥离等) 有利于赋予原始材料理想的性能 [59]. 在碳材料中, 氮 [60]、硫 [61]、硼 [62]、磷 [63]、氟 [64] 等原子均可用于掺杂, 其中氮因原子尺寸与碳原子相近且有 5 个价电子可以与碳原子形成强价键, 被认为是制备掺杂碳材料极具竞争力的候选 [65]. N 掺杂在碳晶格中主要有 3 种键构型, 包括石墨 N (取代位)、吡啶 N (六元环边缘) 和吡咯 N (五元环边缘). 吡啶氮为电子受体, 吡咯氮为电子供体 [66]. 掺杂的 N 原子可以改变 N 掺杂石墨烯费米能级附近的局部态密度, 对调控电子特性起关键作用 [67]. 等离子体掺杂的一个重要因素是处理时间: 在初始阶段, 掺杂主要发生在石墨位点; 随处理时间延长, 等离子体刻蚀改变表面微观结构, 影响电场分布, 促使边缘位点暴露, 从而增强缺陷形成和边缘掺杂程度, 使吡啶和吡咯氮含量增加, 碳纳米结构呈现 N 型半导体或金属特性, 提高电子迁移率, 进而提升其作为催化剂载体的电催化活性.

在制备氮掺杂材料时, 得益于等离子体高能、

高活性等特点, 氮源状态选择极为灵活, 可以是气态、液态氮源, 甚至是固态氮源, 其中气态氮源最为常用. Liu 等 [68] 采用 DBD 等离子体在 N_2 气氛下处理碳纳米角, 通过调控时间实现对碳纳米角中石墨氮、吡啶氮和吡咯氮含量的调控. Ding 等 [69] 采用 N_2 辉光放电等离子体制备了掺 N 石墨烯封装 Pt 纳米晶, 其电化学性能优于传统化学还原或热还原法制备的材料. Lin 等 [70] 利用 NH_3 等离子体产生的原子和分子自由基 (H, N, NH 和 NH_2) 处理石墨烯. 不仅可以精确控制掺杂密度, 还可与先进硅技术兼容, 极具开发潜力. Evlashin 等 [71] 采用直流辉光放电等离子体在 N_2 , O_2 和空气气氛下分别处理了碳纳米壁以及高定向热解石墨, 实现在空气气氛下氮、氧共掺杂. 等离子体处理不仅可以引入非金属杂原子, 还可以实现金属原子的掺杂. Yue 等 [72] 采用 DBD 等离子体在 Ar 气氛中制备了 N, O, Cu 共掺杂碳纸. 工艺共分为 3 个步骤 (图 6(a)): 第 1 步, Ar 等离子体刻蚀碳纸后浸入尿素溶液 15 h; 第 2 步, 烘干后再次进行 Ar 等离子体处理 (尿素作为固态氮源), 随后浸入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 15 h; 第 3 步, 烘干后进行 Ar/乙醇混合气体等离子体处理. 如图 6(b) 所示, 高能粒子轰击使碳原子溅射, 破坏碳骨架并产生大量活性位点, 增强对尿素的吸附. 图 6(c) 显示第 2 次 DBD 等离子体处理过程中, 高能电子 (1—10 eV) 和高密度 (10^{18} — 10^{21} m^{-3}) 电子破坏键能低于 10 eV 的化学键 (表 1 列出了相关化学键的键能), 在活性自由基协助下产生含氮官能团和不饱和碳原子, 二者重新组合形成 C-N 键, 实现高效氮掺杂. 电负性强的氮原子引起晶格畸变, 提供更多离子吸附位点. 第 3 次处理中, 乙醇分子分解为 C_2H_5 , $\cdot\text{OH}$, CH_3 等基团 [73], 与不饱和碳结合接枝 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团, 提高亲水性 (图 6(d)). 此外, Cu^{2+} 在等离子体电子轰击下被还原为 Cu 单质, 并被部分氧离子氧化为 CuO , 实现 Cu 原子掺杂.

表 1 氮掺杂反应中涉及的键能表 [72]

Table 1. The bond energy table involved in the nitrogen doping reaction [72].

化学键	键能/eV	化学键	键能/eV
C—H	3.2—4.7	C—C	2.6—5.2
N—H	2.1—4.7	C—O	0.95—3.0
C—N	1.2—3.1	C=C	3.3—7.5
C=O	5.5	O—H	3.4—5.2

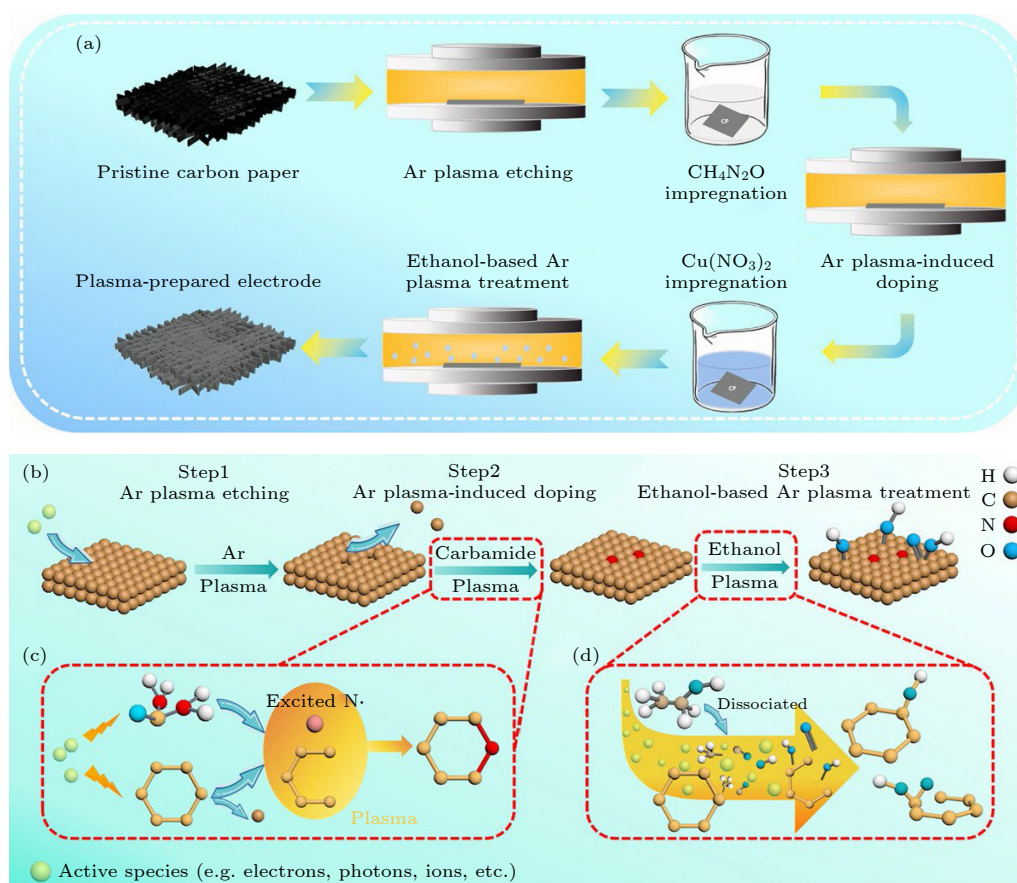


图 6 (a) 非热等离子体制备等离子体催化电极的合成工艺流程图; (b) 等离子体制备催化电极的步骤示意图; (c) 氮原子掺杂机理; (d) 含氧官能团的引入过程^[72]

Fig. 6. (a) The synthesis procedure diagram of the plasma-prepared catalytic electrode by non-thermal plasma; (b) schematic diagram shows the steps of plasma preparing catalytic electrode; (c) doping mechanism of nitrogen atoms; (d) introduction process of oxygen-containing functional groups^[72].

5 总结和展望

本文综述了近年来非热等离子体在能源材料表面改性中的应用, 重点阐述了等离子体与材料表面相互作用的物理机制, 以及通过刻蚀与掺杂等手段引入缺陷结构对材料电化学性能的提升作用. 非热等离子体作为一种快速、环保、高效的方法, 可在温和条件下高效引入空位、孔结构、杂原子掺杂等多种缺陷, 显著提升材料的比表面积、导电性、反应活性和稳定性, 在电极材料改性中展现出广阔的应用前景. 然而, 该技术仍面临以下挑战与发展机遇.

1) 非热等离子体改性材料机理研究. 非热等离子体与材料表面的相互作用是一个涉及多尺度的动态非平衡过程. 目前对缺陷形成、演化的原子级尺度理解仍不够深入. 为深入理解该过程, 当前

的研究正努力结合第一性原理计算、分子动力学模拟以及高分辨的原位诊断技术 (如原位光谱、高速成像), 以期建立从等离子体参数到材料缺陷结构的定量构效关系, 为精准调控缺陷结构奠定理论基础.

2) 非热等离子体改性材料可控性. 非热等离子体系统包含功率、气压、气体成分/流速、处理时间、电极构型等多参数, 这些参数相互耦合, 影响等离子体特性与改性效果, 导致重现性差. 为解决这一问题, 当前的研究方向是利用光学发射光谱、朗缪尔探针等原位诊断信号作为反馈, 结合实验结果优化放电参数, 从而实现等离子体状态的主动稳定与材料改性效果的一致性, 未来可结合机器学习算法优化放电参数, 进而厘清不同放电参数对非热等离子体放电状态的影响规律, 以推动等离子体改性材料的规模化应用.

3) 规模化生产. 目前等离子体改性材料大多

数研究集中于实验室级别的粉末或小片电极材料处理, 主要受限于等离子体改性材料设备反应器放大的难题. 近年来随着国内新能源领域的快速发展, 电极生产线日趋成熟, 将等离子体改性耦合到极片生产线中, 对于大幅提升锂离子电极等新能源材料性能、推动产线升级至关重要. 为实现大面积、连续、均匀的等离子体处理, 目前的技术努力主要集中在两个方面: 一是开发新型大面积均匀放电反应器, 如线性天线阵列、网状电极, 以及卷对卷式 DBD 等离子体系统, 以适配电极极片的工业涂布生产线; 二是探索将等离子体处理单元作为独立模块集成到现有的电极制造流程中, 通过优化传输、气氛隔离等工程细节, 在保证处理效果的同时兼顾生产效率和成本, 这已成为产学研合作的重点.

参考文献

- [1] Zhang H, Chen L, Dong F, Lu Z W, Lv E M, Dong X L, Li H X, Yuan Z Y, Peng X W, Yang S H, Qiu J S, Guo Z X, Wen Z 2024 *Energ. Environ. Sci.* **17** 6435
- [2] Do V H, Lee J M 2024 *Chem. Soc. Rev.* **53** 2693
- [3] Zhang Y Q, Liu J J, Xu Y F, Xie C, Wang S Y, Yao X D 2024 *Chem. Soc. Rev.* **53** 10620
- [4] Muhammad P, Zada A, Rashid J, Hanif S, Gao Y N, Li C C, Li Y Y, Fan K L, Wang Y L 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2314686
- [5] Zheng J X, Meng D P, Guo J X, Liu X B, Zhou L, Wang Z 2024 *Adv. Mater.* **36** 2405129
- [6] Shen C, Ye T L, Yang P X, Chen G Y 2024 *Adv. Mater.* **36** 2401498
- [7] Sun L Z, Pan X, Xie Y N, Zheng J G, Xu S H, L L, Zhao G H 2024 *Angew. Chem. Int. Edit.* **63** e202402176
- [8] Zhang Y Q, Tao L, Xie C, Wang D D, Zou Y Q, Chen R, Wang Y R, Jia C K, Wang S Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905923
- [9] Shi F C, Jiang J Q, Wang X, Gao Y, Chen C, Chen G R, Dudko N, Nevar A A, Zhang D S 2024 *Chem. Commun.* **60** 2700
- [10] Deng L L, Ma X P, Lu M T, He Y, Fan R L, Xin Y 2022 *Chin. Phys. B*, **31** 118201
- [11] Zhang H B, Chen Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 095203 (in Chinese) [张海宝, 陈强 2021 物理学报 **70** 095203]
- [12] Morent R, DE G N, Verschuren J, De C C, Kiekens P, Leys C 2008 *Surf. Coat. Tech.* **202** 3427
- [13] Ouyang B, Zhang Y, Xia X, Rawat R S, Fan H J 2018 *Mater. Today Nano* **3** 28
- [14] Dou S, Tao L, Wang R L, Ei H S, Chen R, Wang S Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705850
- [15] Duan S X, Liu X, Wang Y N, Meng Y D, Alsaedi A, Hayat T, Li J X 2017 *Plasma Process. Polym.* **14** e1600218
- [16] Di L B, Zhang J S, Zhang X L, Wang H Y, Li H, Li Y Q, Bu D C 2021 *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** 333001
- [17] Wang D D, Zou Y Q, Tao L, Zhang Y Q, Liu Z J, Du S Q, Zang, S Q, Wang S Y 2019 *Chin. Chem. Lett.* **30** 826
- [18] Li Z, Di L B, Yu F, Zhang X L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 215202 (in Chinese) [李壮, 底兰波, 于锋, 张秀玲 2018 物理学报 **67** 215202]
- [19] Huang Y W, Yu Q F, Li M, Sun S N, Zhao H, Jin S X, Fan J, Wang J G 2021 *Plasma Process. Polym.* **18** e2000171
- [20] Liang X, Liu P, Qiu Z, Shen S H, Cao F, Zhang Y Q, Chen M H, He X P, Xia Y, Wang C, Wan W J, Zhang, J, Huang H, Gan Y P, Xia X H, Zhang W K 2024 *Chem. Eur. J.* **30** e202304168
- [21] Domonkos M, Ticha P 2023 *Ieee T. Plasma Sci.* **51** 1671
- [22] Chang J, Chang J P 2017 *J. Phys. D Appl. Phys.* **50** 253001
- [23] Levchenko I, Ostrikov K, Keidar M, Vladimirov S V 2007 *Phys. Plasmas* **14** 113504
- [24] Baranov O, Bazaka K, Kersten H, Keidar M, Cvelbar U, Xu S, Levchenko I 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 041302
- [25] Levchenko I, Romanov M, Korobov M 2004 *Surf. Coat. Tech.* **184** 356
- [26] Woller K, Whyte D, Wright G 2017 *Nucl. Fusion* **57** 066005
- [27] Meyyappan M, Lance D, Alan C, David H 2003 *Plasma Sources Sci. T.* **12** 205.
- [28] Ghosh S, Polaki S R, Kamruddin M, Jeong S M, Ostrikov K 2018 *J. Phys. D Appl. Phys.* **51** 145303
- [29] Islam N, Hoque M N F, LI W Y, Wang S, Warzywoda J, Fan Z Y 2019 *Carbon* **141** 523
- [30] Wu Z, Zhao Y, Jin W, Jia B H, Wang J, Ma T Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2009070
- [31] Zhu J, Mu S 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001097
- [32] Anders A, Anders S 1995 *Plasma Sources Sci. T.* **4** 571
- [33] Levchenko I, Ostrikov K, Keidar M, Xu S 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 064304
- [34] Levchenko I, Korobov M, Romanov M, Keidar M 2004 *J. Phys. D Appl. Phys.* **37** 1690
- [35] Bogaerts A, Zhang QZ, Zhang Y R, Van L K, Wang W Z 2019 *Catal. Today* **337** 3
- [36] Adelodun A A 2020 *J. Ind. Eng. Chem.* **92** 41
- [37] Liu C J, Wang J X, Yu K L, Eliasson B, Xia Q, Xue B Z, Zhang Y H 2002 *J. Electrostat.* **54** 149
- [38] Tu X, Gallon H J, Whitehead J 2011 *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** 482003
- [39] Roland U, Holzer F, Kopinke F D 2002 *Catal. Today* **73** 315
- [40] Cvelbar U, Ostrikov K, Levchenko I, Mozetic M, Sunkara M K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 211502
- [41] Cvelbar U, Levchenko I, Filipič G, Mozetič M, Ostrikov K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 243103
- [42] Gruart M, Feldberg N, Gayral B, Bougerol C, Pouget S, Bellet A E, Garro N, Cros A, Okumo H, Daudin B 2020 *Nanotechnology* **31** 115602
- [43] Baranov O, Levchenko I, Bell J M, Lim J W M, Huang S, Xu L, Wang B, Aussems D U B, Xu S, Bazaka K 2018 *Mater. Horiz.* **5** 765
- [44] Neyts E C, Bogaerts A 2014 *J. Phys. D Appl. Phys.* **47** 224010
- [45] Zhang Y R, Van L K, Neyts E C, Bogaerts A 2016 *Appl. Catal. B-Environ. Energy* **185** 56
- [46] Zhang Y R, Neyts E C, Bogaerts A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 25923
- [47] Tian Y, Ye Y F, Wang X J, Peng S, Wei Z, Zhang X, Liu W M 2017 *Appl. Catal. A-Gen.* **529** 127
- [48] Tian Y, Wei Z, Wang X J, Peng S, Zhang X, Liu W M 2017 *Int. J. Hydrogen Energy.* **42** 4184
- [49] Zhao W Q, Zhang D, Cui M H, Du Y, Zhang S Y, Ou Q R 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 095208 (in Chinese) [赵雯琪, 张岱, 崔明慧, 杜颖, 张树宇, 区琼荣 2021 物理学报 **70** 095208]
- [50] Rao P, Yu Y, Wang S, Zhou Y, Wu X, Li K, Qi A Y, Deng P

- L, Cheng Y G, Li J, Miao Z P, Tian X L 2024 *Exploration* **4** 20230034
- [51] Zhong W, Chen J, Zhang P, Deng L B, Yao L, Ren X Z, Li Y Q, Mi H W, Sun L N 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 16605
- [52] Zha D W, Jiang S C, Zhang Q, Li J, Jiang Z J, Qin C, Tian X N, Maiyalagan T, Jiang Z Q 2025 *Chem. Eng. J.* **522** 166892
- [53] Li Y H, Hung T H, Chen C W 2009 *Carbon* **47** 850
- [54] Pasupathi A, Madhu R, Kundu S, Subramaniam Y 2025 *J. Power Sources* **630** 236144
- [55] Zhang D Y, Gao H, Li J Y, Sun Y W, Deng Z S, Yuan X Y, Li C C, Chen T X, Chen T X, Peng X W, Wang C, Xu Y, Yang L C, Guo X, Zhao Y F, Huang P, Wang Y, Wang G X, Liu H 2025 *Energy Storage Mater.* **77** 104231
- [56] Li H, Yamaguchi T, Matsumoto S, Hoshikawa H, Kumagai T, Okamoto N L, Ichitsubo T 2020 *Nat. Commun.* **11** 1584
- [57] Li Z, Gu G Z, Hu S Z, Zou X, Wu G 2019 *Chin. J. Catal.* **40** 1178
- [58] Dong P, Zhang D, Guo Y L, Sun A B, Li F P, Zhou Y J, Hou S P, Ren K, Xie Z P, Wu Y, Xue D F, Yang B, Liang F 2025 *Energy Storage Mater.* **81** 104555
- [59] Dey A, Chroneos A, Braithwaite N S J, Gandhiraman R P, Krishnamurthy S 2016 *Appl. Phys. Rev.* **3** 021301
- [60] Zhou J, Yue H, Qi F, Wang H Q, Chen Y F 2017 *Int. J. Hydrogen Energ.* **42** 27004
- [61] Peng K, Cui P, Miao F 2025 *Int. J. Hydrogen Energ.* **102** 1084
- [62] Wu S L, Zhang C, Cui X Y, Zhang S, Yang Q, Shao T 2021 *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** 265501
- [63] Meng D P, Peng X F, Zheng J X, Wang Z 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 22679
- [64] Myeong S, Ha S, Lim C, Min C G, Ha N, Kim B K, Lee Y S 2024 *Electroanal. Chem.* **964** 118332
- [65] Hatakeyama R 2017 *Rev. Mod. Plasma Phys.* **1** 7
- [66] Usachov D, Fedorov A, Vilkov O, Senkovskiy B, Adamchuk V K, Yashina L V, Volykhov A A, Farjam M, Verbitskiy N I, Grüneis A, Laubschat C, Vyalikh D V 2014 *Nano Lett.* **14** 4982
- [67] Isac D L, Şoriga Ş G, Man I C 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 23177
- [68] Liu Y C, Xie Z P, Lu S Q, Peng H Y, Zhang D, Qin J Q, Wu J J, Yang B, Liang F 2024 *Dalton T.* **53** 11454
- [69] Ding D, Song Z L, Cheng Z Q, Liu W N, Nie X K, Bian X, Chen Z, Tan W H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 472
- [70] Lin Y C, Lin C Y, Chiu P W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 133110
- [71] Evlashin S A, Fedorov F S, Chernodoubov D A, Maslakov K I, Dubinin O N, Khmelitskiy R A, Bondareva J V, Zhdanov V L, Pilevsky A A, Sukhanova E V, Popov Z I, Suetin N V 2024 *Electroanal. Chem.* **956** 118091
- [72] Yue X F, Xiang H Y, Zhang P, Shu S, Zhao Y X, Zhang J C, Liu J W, Yu D P 2024 *Plasma Process. Polym.* **21** 2300140
- [73] Lu P, Kim D W, Park D W 2019 *Plasma Sci. Technol.* **21** 044005

SPECIAL TOPIC—Non-equilibrium transport and active control strategy in low-temperature plasmas

Applications and prospects of non-thermal plasma in defect engineering of energy materials*

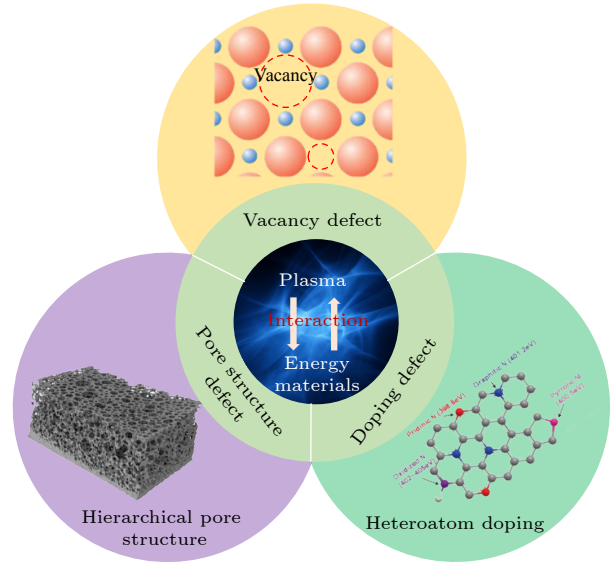
XIE Zhipeng ZHANG Da LIANG Feng[†]

(School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 1 September 2025; revised manuscript received 27 September 2025)

Abstract

Non-thermal plasma (NTP), as an advanced technology capable of efficiently synthesizing and modifying materials at near-ambient temperatures, has attracted significant attention in the field of energy materials in recent years. Owing to its high electron temperature and low bulk gas temperature, NTP can significantly enhance the electrochemical performance of electrode materials by creating vacancies, enabling heteroatom doping, and adjusting multiscale defects such as porosity and surface roughness, while preventing thermal damage. The plasma-material surface interaction is a complex system involving mutual influences between the plasma and the material. An in-depth understanding of this mechanism is essential for achieving precise control over defect type, density, and spatial distribution by modifying NTP. This paper systematically summarizes recent advances in the application of NTP for etching and doping energy materials, with special emphasis on the formation mechanisms of defects and their functional role in plasma-surface interactions. The plasma sheath effects, defect generation pathways, and the influence of material morphology on local plasma behavior are discussed in detail. Finally, this paper outlines prospects for future research on NTP-modified energy materials.



Keywords: non-thermal plasma, plasma-material surface interaction, defects, energy materials

PACS: 52.77.-j, 52.40.Hf, 52.77.Bn, 82.33.Xj

DOI: 10.7498/aps.74.20251185

CSTR: 32037.14.aps.74.20251185

* Project supported by the by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12205127, 12575270, 12175089), the Applied Basic Research Programs of Science and Technology Department Yunnan Province, China (Grant Nos. 202301AU070064, 202401AV070008, 202401AT070329), and the “Xingdian Talent Support Plan” Programs of Yunnan Province, China (Grant No. KKXY202252001).

[†] Corresponding author. E-mail: liangfeng@kust.edu.cn

非热等离子体在能源材料缺陷工程中的应用

解志鹏 张达 梁风

Applications and prospects of non-thermal plasma in defect engineering of energy materials

XIE Zhipeng ZHANG Da LIANG Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 235211 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251185

CSTR: 32037.14.aps.74.20251185

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251185>

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

非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展

Recent progress of non-thermal plasma material surface treatment and functionalization

物理学报. 2021, 70(9): 095203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202233>

表面烧蚀对等离子体的影响及其与电磁场相互作用

Influence of surface ablation on plasma and its interaction with electromagnetic field

物理学报. 2024, 73(11): 115204 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231733>

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

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

物理学报. 2021, 70(9): 099401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210077>

微观组织对叠片结构钨基面向等离子体材料的热疲劳效应的影响

Influence of microstructure on thermal fatigue effect of laminated tungsten based plasma-facing material

物理学报. 2024, 73(11): 112801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240007>

激光入射双层等离子体靶产生的表面等离子体波及应用

Surface plasma wave excited by laser pulse obliquely incident on a double-layer plasma target and its application

物理学报. 2023, 72(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221305>

钙钛矿太阳能电池材料缺陷对器件性能与稳定性的影响

Influence of defect in perovskite solar cell materials on device performance and stability

物理学报. 2024, 73(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231631>