

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

低温非平衡等离子体在高效电解水 催化材料制备与改性中的应用*

李永建¹⁾ 李国玲^{1)†} 刘啸²⁾ 郑捷^{2)3)‡}

1) (青岛大学材料科学与工程学院, 青岛 266071)

2) (北京大学分子工程苏南研究院, 苏州 215500)

3) (北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2025年10月9日收到; 2025年11月30日收到修改稿)

氢能是最具发展前景的清洁可再生能源之一, 绿色制氢技术备受关注. 电解水制氢因反应过程环保、产物纯度高且操作简便, 被视为实现规模化绿氢生产的重要途径. 然而, 电解水催化剂普遍存在成本高昂、合成工艺复杂等问题, 严重制约了该技术在新能源领域的产业化应用. 低温等离子体技术凭借其低温高效、高反应活性及独特的电磁场效应, 在功能材料表面改性领域展现出显著优势. 本文系统综述了低温等离子体技术在电解水催化材料制备与改性中的应用, 重点探讨等离子体改性的作用机制, 对电催化反应效率的提升效果. 首先阐述了典型非平衡低温等离子体的物理特性与作用原理; 继而分类评述了近年来该技术在催化材料改性中的研究进展, 包括表面微结构调控、表面物性调控及界面优化等策略; 最后, 基于当前改性机理与应用研究的局限性, 对低温等离子体技术在催化剂设计中的未来发展方向提出了展望.

关键词: 等离子体, 材料制备, 材料改性, 电催化**PACS:** 52.77.-j, 81.16.Be, 82.33.Xj**DOI:** 10.7498/aps.74.20251363**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251363

1 引言

随着全球经济加速发展, 能源匮乏与环境污染问题日益严峻. 在此背景下, 我国提出了“双碳”目标, 即“2030年前实现二氧化碳排放达峰、2060年前实现碳中和”. 为推动这一目标的实现, 我国进一步明确将构建清洁低碳、安全高效的能源体系作为重要方向. 氢能是近年来极具有潜力的绿色清洁能源之一, 作为未来构建国家战略性和企业产业化的重点发展对象, 利用可再生能源绿色制氢是目前的研究热门. 电解水因具有环保、高效与经济的特

性, 被视为实现能源可持续发展的有力关键途径. 电解水在产业化过程中面临较多瓶颈: 析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 和析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 动力学缓慢, 必须施加较高过电位并依赖贵金属或者贵金属氧化物催化剂; 在实际操作条件下稳定性和抗腐蚀能力不足, 严重影响催化剂使用寿命和经济性; 高效催化材料的制备涉及高温或多种复杂工艺, 不利于大规模、低成本制造. 因此, 开发高效、低成本的电催化剂是提升电解水效率的关键核心^[1].

对催化材料表面进行改性可直接影响其催化活性^[2]. 目前常用的材料表面改性的方法主要有化

* 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2024MA090)、国家自然科学基金 (批准号: 51804174) 和江苏省基础研究重点项目 (批准号: BK20243033) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liguoling@qdu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jiezheng@pku.edu.cn

学法、电化学法、物理改性等^[3]. 化学法是通过化学药剂对材料表面进行处理的方法, 处理后的材料表面粗糙度提高、含氧官能团增多^[4]; 但因处理后的产物有害、处理变量控制难度大导致其不利于大规模使用. 电化学法是通过外加电场在电解池中进行化学反应来制备或改性的一种工艺, 常见形式有电化学沉积、电化学氧化、电化学还原、电化学刻蚀等. 电化学法的优点在于通过电流和电位精确调控化学反应速率和产物形态, 从而对材料表面进行可控型改性; 其缺点是只能适用于导电性较好的材料. 随着社会对能源需求量日趋增加, 同样对电催化材料的活性和稳定性要求越来越高, 开发快捷高效、精准调控的改性方法, 以降低催化剂成本和提高催化效率, 显得尤为重要.

等离子体 (plasma) 是由大量自由电子、离子及中性粒子组成的宏观准电中性电离气体态, 作为区别于固态、液态和气态的物质第四态, 其动力学行为主要受电磁力支配^[5]. 低温等离子体是一种典型的非平衡态等离子体, 其电子温度远高于重粒子温度, 体系整体可维持在接近室温状态. 该技术凭借其独特的低温特性 (避免热损伤)、高能量效率、丰富的活性粒子 (如自由基、激发态分子) 以及高度可控的工艺参数 (如功率、气压、气体组分等), 在能源材料合成、环境污染治理、微纳加工及生物医学等领域展现出广泛的应用潜力^[6]. 与传统高温固相、化学掺杂或湿化学刻蚀方法相比, 低温非平衡等离子体通过在近表层瞬时产生高活性自由基和可控离子轰击, 在避免整体热损伤的前提下实现快速、选择性地构筑缺陷、辅助相变、形成纳米多孔或异质界面, 从而直接改善电催化反应的动力学

与传质过程^[7-9]. 利用低温非平衡等离子体技术的特性进行高效电解水催化材料的制备或对其结构与功能进行调控, 为制备高性能、低成本的电极催化材料提供全新思路. 本综述将重点围绕低温非平衡等离子体的物理化学特性分类评述其在催化材料合成、电极表面修饰及能源器件优化中的应用效果, 最后基于现有研究在机理认知和技术调控方面的局限性, 提出低温非平衡等离子体技术在规模化应用中的关键挑战与未来发展方向.

2 低温非平衡等离子体的基本特性

2.1 低温非平衡等离子体的产生方式

低温非平衡等离子体的核心特征为电子温度 (T_e) 显著高于离子或中性粒子的温度, 从而在整体低热负荷条件下产生大量的高能电子, 驱动分子激发、解离及电离反应^[10]. 催化材料改性中最常用的是辉光放电等离子体 (glow discharge plasma, GDP) 和介质阻挡放电等离子体 (dielectric barrier discharge plasma, DBD), 这两类等离子体均可以在室温下产生.

辉光放电通过电极板激发加速粒子形成激发态, 当粒子从激发态回到基态时会以光的形式释放能量, 辉光放电通常在较低气压 ($\leq 10^2$ Pa) 下发生, 常分为直流辉光放电和射频辉光放电^[11], 主要依靠电子-离子碰撞、电荷鞘层加速、次级电子发射和光子辐射协同作用来维持低温非平衡等离子体放电^[12]. 图 1(a) 展示了直流辉光放电装置, 工作时稀薄气体在阴极和阳极间被加速的电子和离子轰击电离, 形成等离子体, 该装置正是利用低压下长自

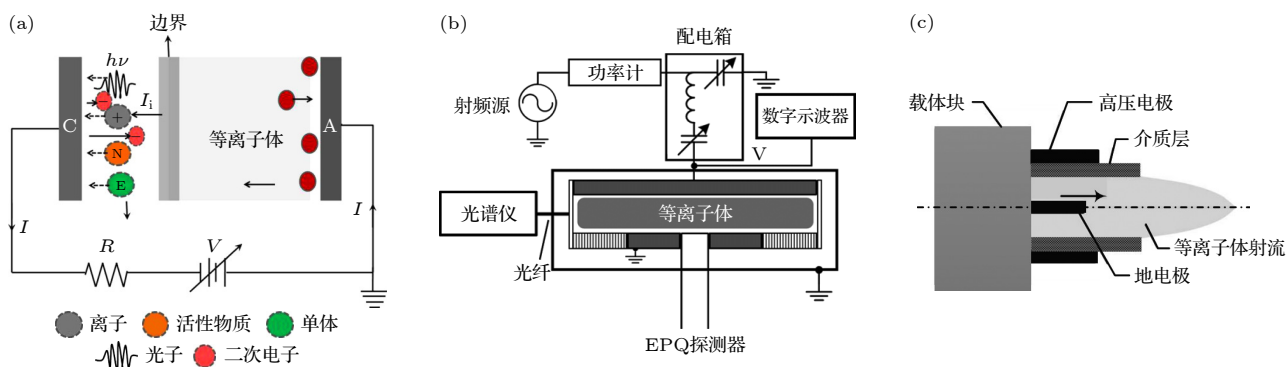


图 1 低压非平衡等离子体 (a) 直流辉光放电^[13]; (b) 电容耦合射频等离子体^[14]; (c) 介质阻挡放电等离子体^[15]

Fig. 1. Low-pressure non-equilibrium plasmas: (a) Glow discharge^[13]; (b) capacitively coupled radio-frequency plasma^[14]; (c) dielectric barrier discharge plasma^[15].

由程的优势, 让电子获得足够能量来维持持续的辉光放电^[13]. 图 1(b) 所示为电容性耦合射频等离子体工作原理图, 通过射频电源在平行电极间建立交变电场, 加速电子并诱导气体分子撞击电离, 形成非平衡态低温等离子体^[14].

介质阻挡放电被称为“无声放电”^[15]. 其工作原理是通过在高压电极与接地电极间填充的陶瓷或玻璃介质层, 对其施加兆赫兹级交流高电压, 在气体间隙中引起瞬发电丝; 介质层阻断直流电流并累积表面电荷, 周期内强制放电^[16]. DBD 是目前使用较为广泛的大气压非平衡等离子体^[6], DBD 放电的典型装置示意图如图 1(c) 所示. 研究者们通过改变反应器结构、介质层等均可对 DBD 等离子体的放电情况进行目标调控. 张晓星等^[17]对不同介质的介质阻挡放电等离子体进行研究, 研究发现在 DBD 反应器中引入合适的填充材料是一种非常有效的策略, 此策略不仅能大幅提高放电能量效率, 更能主动调控反应路径. Tran 等^[18]将地电极和高压电极完全浸没在 KF-96-10CS 硅油中进行绝缘处理, 绝缘油覆盖后显著提高了击穿电压, 消除了火花, 使得放电能够在更高电压下稳定进行, 同时射流长度显著增大.

2.2 低温非平衡等离子体的主要参数和测量方法

低温非平衡等离子体中, 与材料改性密切相关的参数包括: 电子温度 T_e 、电子密度 n_e 、离子能量分布 (ion energy distribution, IED) 及活性自由基浓度等^[19-21]. 电子温度描述了等离子体中电子的平均能量, 电子温度越高, 越利于生成高能态活性粒子并促进表层掺杂和相变^[22]. 电子密度指单位体积的自由电子数密度, 较高的电子密度有利于产生更多的活性基团, 但同时可能会带来更强的电荷沉积和热积累. 离子能量分布直接决定离子到达材料表面时的能量, 与物理溅射、刻蚀、材料缺陷形

成密切相关^[19]. 活性自由基浓度是指等离子体中由电子碰撞解离产生的化学活性粒子浓度, 是低温等离子体实现化学改性的主要载体^[21]. 表 1 所示为不同放电等离子体中典型物理量的特征规律.

上述重要的等离子体参数可以通过电学、光学等诊断方式测量得到. 电子温度与电子浓度通常可由朗缪尔探针 (Langmuir probe, LP) 测量 $I-V$ 关系获得. Ghimire 等^[32]使用双朗缪尔探针 (double Langmuir probe, DLP) 对低压直流辉光放电等离子体的电子温度和电子密度进行诊断, 在不同条件下测得的 $I-V$ 特征曲线如图 2(a) 所示, 图中清晰展示了离子饱和区、过渡区和浮动电位, 通过与电流值拟合, 可以计算出电子温度和电子密度. Gillman 等^[33]提出一种创新性的非侵入式诊断方法, 利用直流辉光放电的阳极本身作为阻抗探头来测量电子密度, 如图 2(b) 所示. 研究者将平板等离子体放电系统构建为一个电阻-电感-电容 (resistor inductor capacitor, RLC) 模型, 其谐振频率与等离子体频率及电子密度具有相关性, 通过向阳极施加射频信号测量系统的复阻抗, 拟合后获得的电子密度与朗缪尔探针法的结果总体一致. 该技术最大的优势在于完全无损诊断的特性, 为材料处理、尘埃等离子体等复杂工况等离子体提供一种极具潜力的在线诊断工具.

光学发射光谱 (optical emission spectroscopy, OES) 通过采集等离子体的特征发射光谱, 能够分析其内部的激发态粒子种类、相对浓度及电子能量等关键参数. OES 方法可以实现无损原位检测, 具有较高的时间和空间分辨率, 是材料改性中应用最广的等离子体诊断方法. Li 等^[34]使用原位 OES 诊断了 P-Ar-H₂ 磷化等离子体和 Ar-CH₄ 碳化等离子体. 如图 2(c) 所示, OES 检测到 P-H 自由基, 以及 CH, CH⁺和 C₂ 等含碳活性基团的发射信号, 对应等离子体驱动材料磷化与碳化反应的高活性物种. Wang 等^[35]使用 OES 对大气环境的 DBD

表 1 不同低温非平衡等离子体的典型参数

Table 1. Typical plasma parameters in different low temperature non-equilibrium plasma.

物理量	直流辉光放电	射频辉光放电	DBD
T_e (典型)/eV	0.5—5 ^[23]	1.0—3.0 ^[24]	1—5 ^[25]
n_e (典型)/cm ⁻³	10 ¹⁵ —10 ¹⁷ ^[23]	10 ¹⁸ —10 ¹⁹ ^[24]	10 ¹⁶ —10 ²⁰ ^[26]
IED	低压鞘层加速可达几十 eV ^[27]	基底偏压或射频偏置调控几十 eV ^[31]	表面离子能较低, 瞬态流含高能电子 ^[26]
自由基	较为丰富 ^[28]	较为丰富 ^[29]	非常丰富但寿命短 ^[30]
典型改性	刻蚀、诱导缺陷	掺杂、诱导相变	表面改性

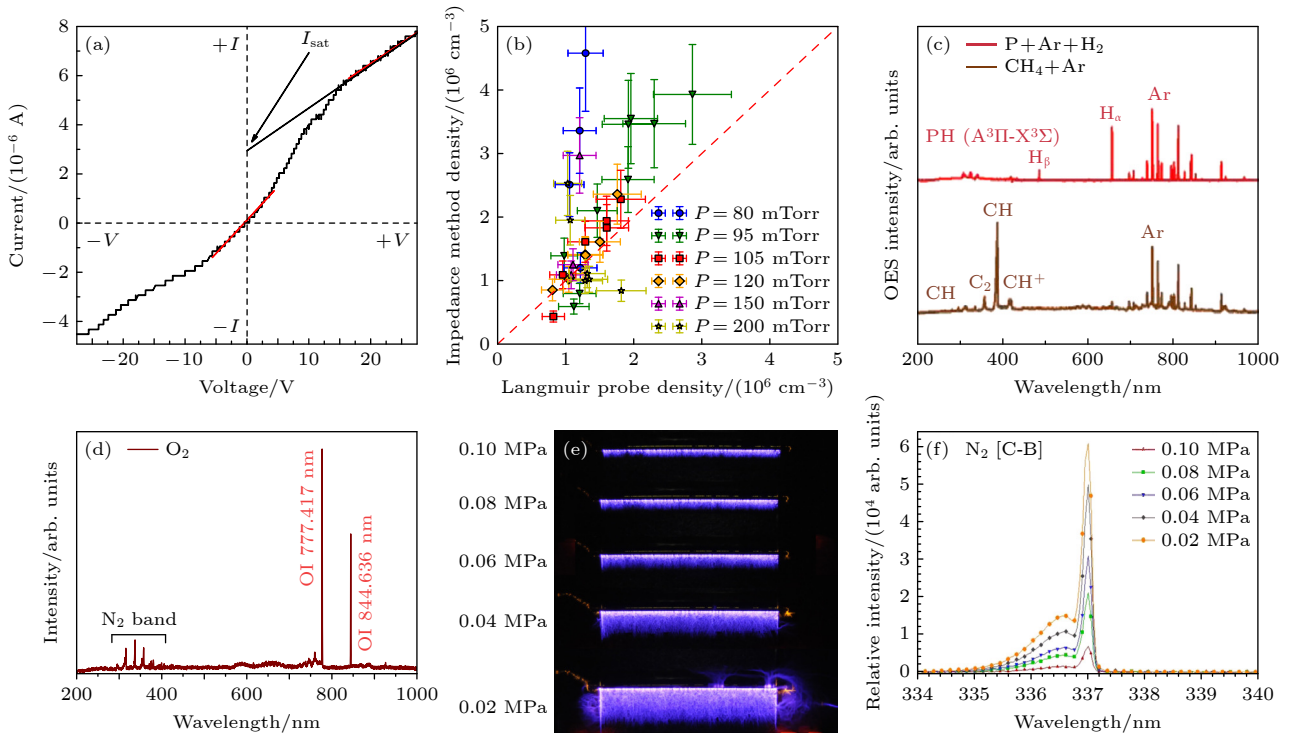


图 2 (a) 双朗缪尔探针的 $I-V$ 曲线^[32]; (b) 朗缪尔探针与非侵入式阻抗等离子体密度测量结果对比图^[33]; (c) P-Ar-H₂ 等离子体和 Ar-CH₄ 等离子体的光学发光光谱^[34]; (d) 氧气气氛的光学发光光谱^[35]; (e) 不同压力下介质阻挡放电等离子体放电图像^[36]; (f) 不同压力下氮气的发射强度^[36]

Fig. 2. (a) $I-V$ curve of double Langmuir probe^[32]; (b) comparison of Langmuir probe non-invasive impedance plasma density^[33]; (c) in situ optical emission spectra of plasma of P-Ar-H₂ and Ar-CH₄^[34]; (d) optical emission spectroscopy of O₂ atmosphere^[35]; (e) discharge images of DBD at different pressures^[36]; (f) emission intensities of N₂ at different pressures^[36].

等离子体进行诊断 (图 2(d)), 发射谱线中最强的 777.42 nm 和 844.64 nm 谱线均归属于原子氧. Xu 等^[36] 利用放电成像仪与 OES 检测研究了气压对 DBD 等离子体的调控机制 (图 2(e), (f)), 结果表明当气压从 0.1 MPa 降至 0.02 MPa 时, 放电区域的弦向宽度增大了 7 倍, 代表 N₂(C³Π_u) 粒子浓度的谱线强度随气压下降而显著增强, 表明降低气压可以使放电区域更弥散, 且能够有效提升活性物种的浓度.

3 等离子体对材料的改性

3.1 等离子体调控表面微结构

电催化性能受到催化剂活性位点密度及物质界面传输的限制, 因此通过调控催化剂表面微结构, 提高比表面积、构建连接孔洞和通道, 改善电解液渗透与反应中间体扩散, 可以大幅度降低过电位和提高反应动力学^[7,9]. 尽管化学合成法在表面微结构方面有良好的可控性和很强的灵活性, 但等离子体改性可以实现常规化学方法难以达到的效

果. 主要效应包括: 电子和正离子等高活性带电粒子对表面的轰击以及自由基、激发态分子等高活性化学物种诱导的化学反应. 低温非平衡等离子体的电子温度通常在数 eV, 足以活化甚至打断材料表面化学键, 因此即使是 Ar 等纯惰性气体等离子体的处理, 也可在局部形成纳米尺度的凹陷、沟槽或波纹等微结构, 或诱发溅射刻蚀出现孔洞与层间剥离. 当等离子体中存在化学活性成分时, 可以进一步通过等离子体与表面的化学反应调控表面的形貌.

3.1.1 纳米结构与多孔化

二维纳米片结构因其高比表面积特性, 在电催化领域具有广泛应用. 等离子体处理可以拓展二维层状材料的比表面积, 进一步增大介质传输界面. 如图 3(a) 所示, H₂ 等离子体处理低配位钴纳米片, 纳米片保留了原始结构, 表面粗糙度提高, 同时出现了 Co 空位 (图 3(b)), 这有利于提供更大的催化比表面积, 增加活性位点的密度, 促进活性物质或反应产物的转移^[37]. Zhang 等^[38] 使用 Ar 等离子体

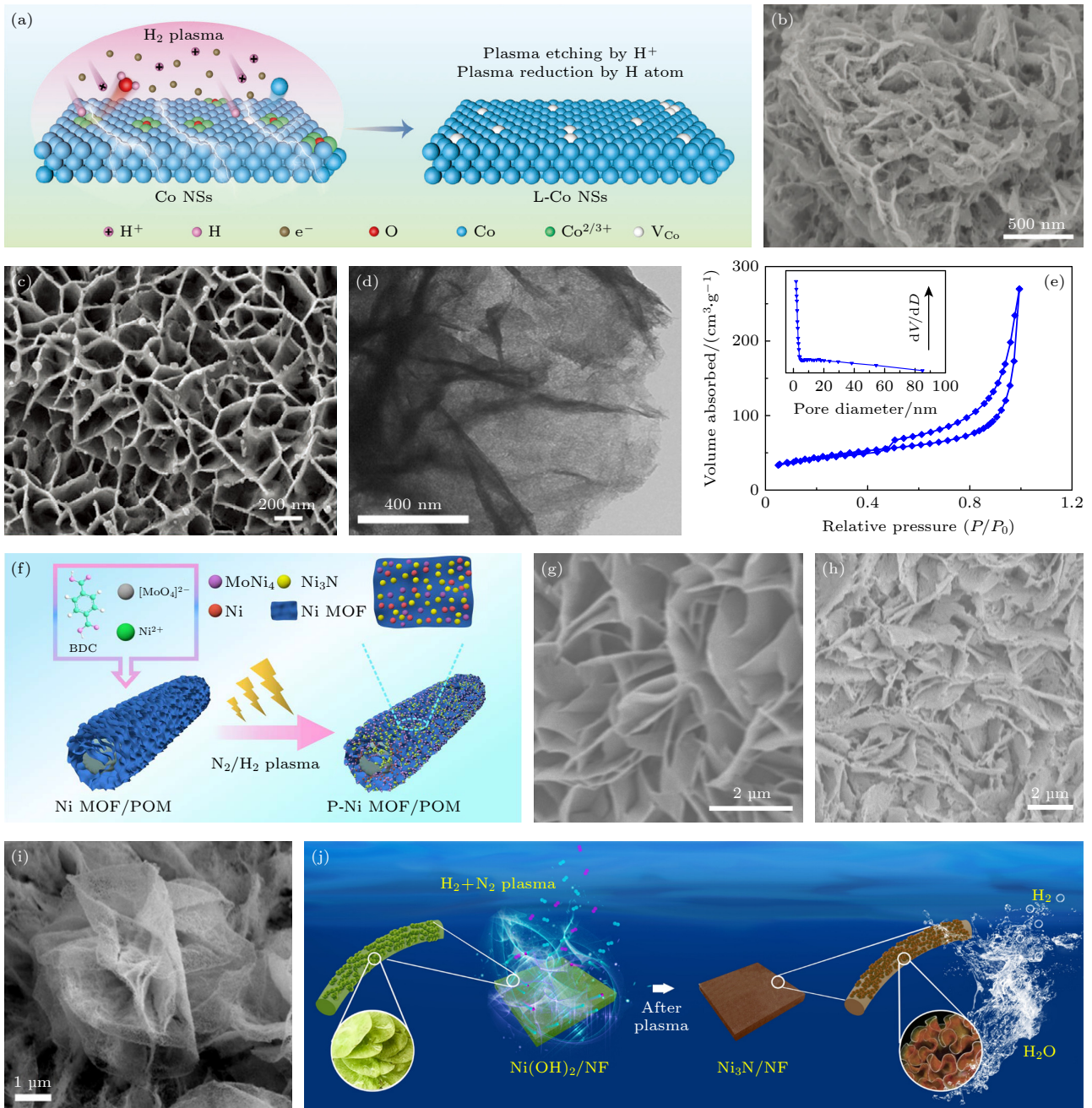


图 3 (a), (b) L-Co 纳米结构形成示意图和扫描电子显微镜图像^[37]; (c) $\text{Co}_2\text{P-Ni}_2\text{P/CC}$ 扫描电子显微镜图像^[38]; (d) 富氧 NiFe-LDH 的透射电子显微镜图像^[39]; (e) 富氧 NiFe-LDH 纳米片的比表面积和孔径分布^[39]; (f) P-Ni MOF/POM 制备流程图^[40]; (g) Ni MOF/POM 扫描电子显微镜图像^[40]; (h) 多孔 P-Ni MOF/POM 扫描电子显微镜图像^[40]; (i) $\text{Ni}_3\text{N/NF}$ 的扫描电子显微镜图像^[41]; (j) $\text{N}_2\text{-H}_2$ 等离子体下 $\text{Ni}_3\text{N/NF}$ 合成示意图^[41]

Fig. 3. (a), (b) Schematic illustration for the formation and SEM images of L-Co NSs^[37]; (c) SEM images of $\text{Co}_2\text{P-Ni}_2\text{P/CC}$ ^[38]; (d) TEM images of oxygen-enriched NiFe-LDH^[39]; (e) BET and pore diameter distribution of oxygen-enriched NiFe-LDH nanosheets^[39]; (f) schematic illustration of the fabrication process of porous P-Ni MOF/ POM^[40]; (g) SEM image of Ni MOF/ POM^[40]; (h) SEM images of P-Ni MOF/ POM^[40]; (i) SEM image of $\text{Ni}_3\text{N/NF}$ ^[41]; (j) schematic illustration of the synthesis of $\text{Ni}_3\text{N/NF}$ under $\text{N}_2\text{-H}_2$ plasma^[41].

磷化 CoNi LDH, 如图 3(c) 所示, 经等离子体处理后的纳米片表面存在些许颗粒且片状结构没有出现坍塌, 形成了磷化物异质界面, 提高了其催化活性. 等离子体不仅可以改变片状结构形貌特点, 而

且可以在纳米片表面刻蚀出孔. 采用水等离子体辅助合成技术制备多孔 NiFe-LDH 纳米片^[39], 不仅显著增大了电极/电解质接触界面, 更优化了电荷传输路径 (图 3(d)). BET 比表面积和孔径分布

(图 3(e)) 证实, 经等离子体改性后催化剂的比表面积积达 $151 \text{ m}^2/\text{g}$ 且孔径集中在 5 nm 以下的微孔区域, 极大地增强了电化学活性位点与离子传输能力. 另外, 如图 3(f)—(h) 所示, H_2/N_2 等离子体调控了一种 Ni MOF 的形貌, 纳米片表面在等离子体轰击下从光滑转变至粗糙多孔结构, 这将显著提升比表面积和孔隙率, 有助于反应物分子的吸附和扩散, 从而增强了材料的催化性能^[40]. Li 等^[41] 使用电感耦合低压 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 等离子体 (图 3(i), (j)) 对原位生长的氢氧化物进行处理, 如图 3(i) 所示, 等离子体处理后形成了多孔网状结构氮化镍纳米片. 另有报道, 多气氛等离子体可以刻蚀 Au 纳米片变薄, 甚至出现孔洞^[42]; SnS_2 纳米片阵列经过氩等离子体处理, 表面变得粗糙, 略微卷曲, 并出现孔洞^[43]. 独特的多孔结构和边缘卷曲极大地增大了极片与电解质之间的接触面积, 促进电荷转移和离子扩散, 有效加速催化动力学.

等离子体表面改性不仅局限于二维材料体系,

其对各类三维结构 (如纳米棒、微球及块体材料) 同样具有显著的表面调控作用, 可优化其电子结构、表面能及催化活性等关键性能参数. 如图 4(a)—(c) 所示, 氩氢混合气等离子体处理橄榄形 NiFe MOF 之后, 材料表面变得多孔, 比表面积增大至 $250.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径在 $3\text{--}10 \text{ nm}$, 极大地提供了活性位点接触面积^[44]. Ar-N_2 射频等离子体处理 ZIF-67/NF 材料后, 材料由实心的多面体转变为中空多孔的多面体纳米笼 (图 4(d)—(f)), 独特的三维中空多孔结构增大材料的比表面积, 提供大量活性位点, 并极大促进了电解质的渗透和离子传输^[45]. 氮气等离子体辅助磷化处理 NiMoO_4 纳米棒, 如图 4(g), (h) 所示, 纳米棒由光滑变得粗糙, 同时在纳米棒的表面析出纳米颗粒, 产生异质结, 增加了活性位点的数量^[46]. 氩等离子体对 Co_2N 纳米阵列进行了形貌调控, 经等离子体处理后的样品 (图 4(i)) 出现纳米线弯曲, 这是由于高能粒子溅射导致了三维结构变形^[47].

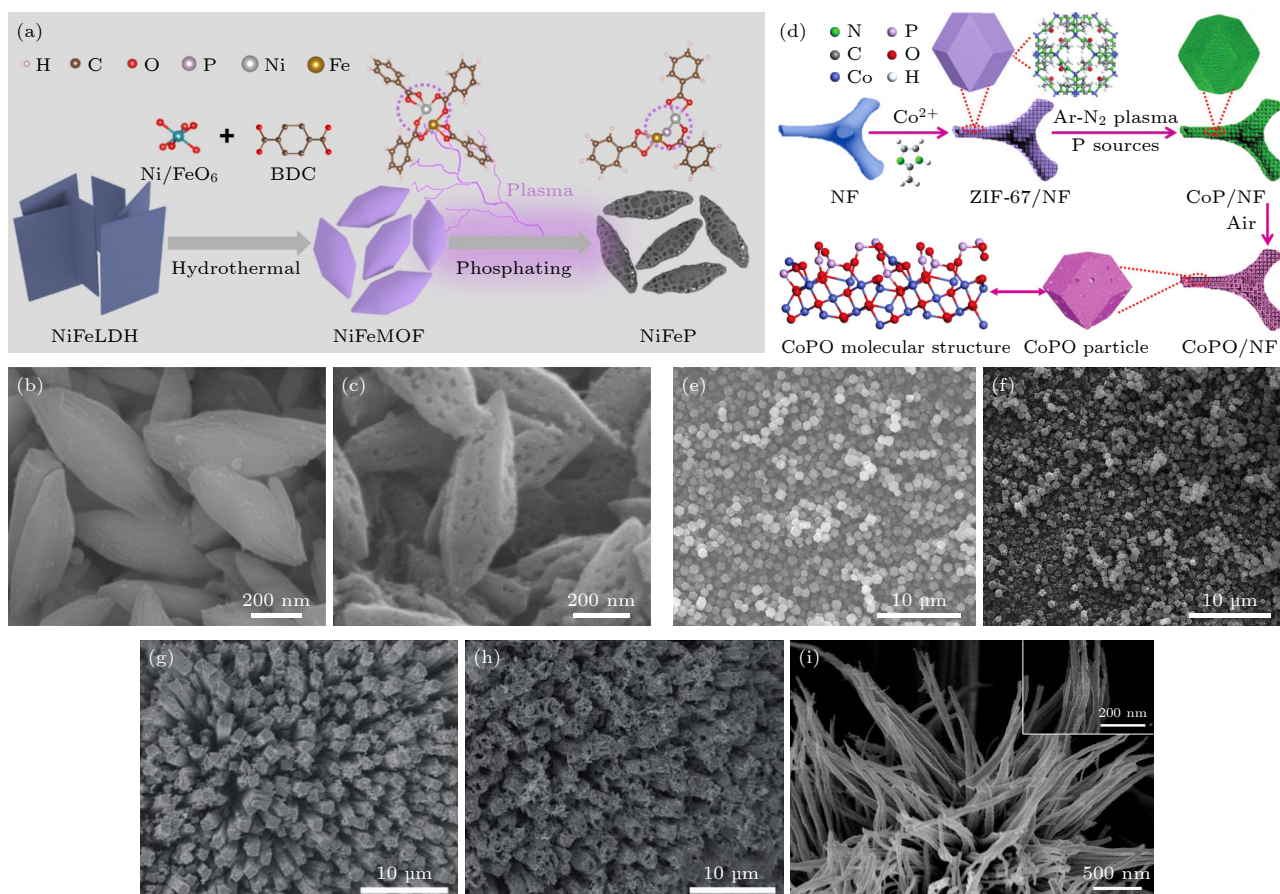


图 4 (a)—(c) NiFeP/NF 合成示意图, NiFe/NF 和 NiFeP/NF 的扫描电子显微镜图像^[44]; (d) CoPO 合成示意图^[45]; (e), (f) ZIF-67 和 CoPO 的扫描电子显微镜图像^[45]; (g), (h) 磷化前后的 T-NiMoP 电子显微镜图像^[46]; (i) Co_2N 的扫描电子显微镜图像^[47]

Fig. 4. (a)—(c) Synthesis process of NiFeP/NF and SEM images of NiFeMOF/NF and NiFeP/NF^[44]; (d) synthesis process of CoPO^[45]; (e), (f) SEM image of ZIF-67 and CoPO^[45]; (g), (h) SEM image of P-NiMoP and T-NiMoP^[46]; (i) SEM image of Co_2N ^[47].

3.1.2 层间剥离与薄层化

等离子体中的高能粒子轰击材料表面时, 会优先作用于最外层的原子键, 并将这些断键的原子“迸溅”出去, 从而实现层层剥离^[48]. 经等离子体处理后材料表面会出现台阶式的厚度变化, 每个台阶都代表一个剥离层, 最终得到几层甚至单层的薄片^[49]. 该方法无需化学剥离剂、工艺简单且原位进行, 已被广泛应用于 LDH, MoS₂, MXene 等多种层状结构的剥离与性能调控.

氩气等离子体处理技术在层状材料超薄化领域展现出显著的调控能力. 如图 5(a), (b) 的变化, 研究表明, 通过冷等离子体干法剥离可有效解离多层堆叠的 NiCo-LDHs 材料, 使其从原始的片状致密结构转变为片层分离且边缘卷曲的超薄纳米片形态^[50]. 这种结构演变使得材料在析氧反应 (OER) 中的活性位点数量显著增加, 从而大幅提升反应动力学性能. 在氢氩混合等离子体处理体系中, 氩离子的物理轰击作用与氢自由基的化学还原效应产生协同作用, 前者通过动能传递削弱层间范德瓦耳斯

力, 后者则与纳米片中的氧原子结合生成水分子, 这种双重机制诱导晶格应力释放并引发结构重组, 最终实现 Ni(OH)₂ 纳米片从致密均匀结构 (图 5(c)) 向分层减薄和边缘卷曲结构 (图 5(d)) 演变^[51]. 过渡金属二硫化物领域的研究证实, 氩等离子体可对多层 MoS₂ 实现逐层精确减薄^[48], 高分辨透射电镜 (图 5(e)) 分析显示材料折叠边缘的特征暗条纹从双线结构转变为单线, 直观证明了等离子体剥离的单层去除效果.

等离子体技术在 MXene 基复合材料剥离过程中表现出独特的协同效应. 当采用甲烷等离子体处理氧化石墨烯插层的 MXene 复合材料时^[52], 等离子体诱导的碳氧键断裂会产生气体膨胀力, 这种机械力与化学作用的协同效应使得原本呈手风琴状堆叠的复合材料 (图 5(f)) 成功转变为超薄纳米片结构 (图 5(g)). 当采用室温空气等离子体处理 MXene 材料时^[53], 原始 MXene 纳米片呈现规整的层状结构 (图 5(h)), 经等离子体刻蚀后 (图 5(i)), MXene 纳米片仍保持完整的层状骨架结构, 但其

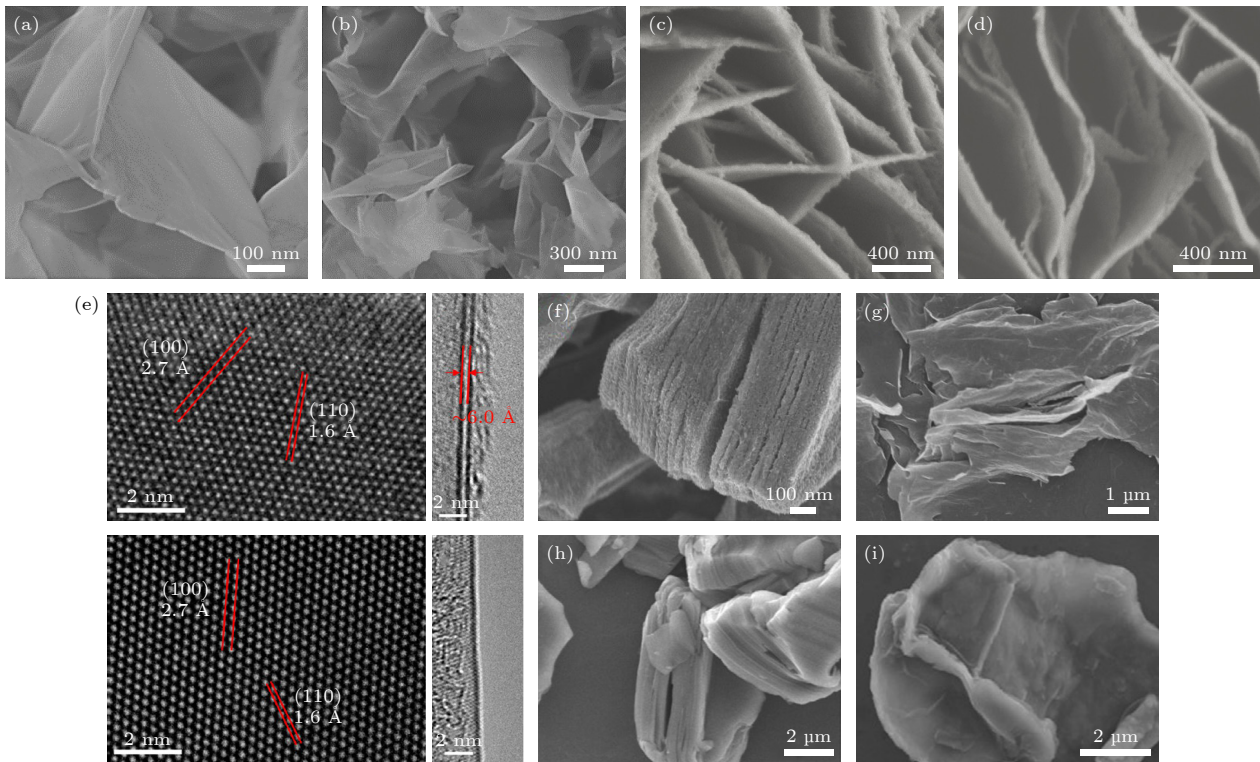


图 5 (a), (b) NiCo-LDHs 和 NiCo-LDHs/Ar 的扫描电子显微镜图像^[50]; (c), (d) 等离子体处理前后的氢氧化镍纳米片的扫描电子显微镜图像^[51]; (e) 等离子体处理前后 MoS₂ 的透射电子显微镜图像^[48]; (f), (g) 等离子体剥离前后的 MXene 材料的扫描电子显微镜图像^[52]; (h), (i) MXene 和 MXene-DBD 的扫描电子显微镜图像^[53]

Fig. 5. (a), (b) SEM images of NiCo-LDHs and NiCo-LDHs/Ar^[50]; (c), (d) SEM images of m -Ni(OH)₂NAs and β -Ni(OH)₂/Ni NSAs^[51]; (e) TEM images of MoS₂ after plasma treatment^[48]; (f), (g) SEM images of MXene@GO and MXene@rGO^[52]; (h), (i) SEM images of MXene and MXene-DBD^[53].

表面变得粗糙并出现卷曲特征. 表面粗糙化和边缘卷曲的特征共同促进了活性位点的暴露, 而缩短的电荷传输路径则显著提升了材料的导电性能, 这种协同效应提高了 MXene 材料的电催化性能.

上述实例涵盖了从二维材料的纳米孔蚀刻到三维纳米结构的精确调控, 低温等离子体技术能够精准调控材料表面的粗糙度、孔隙结构及三维剥离形貌, 从而实现对各类材料的高效、可控结构调控, 赋予材料新的力学、热学和电子性能, 为催化材料的可控制备提供了新的技术路径.

3.2 等离子体调控催化剂表面化学成分

催化反应中催化剂与底物的相互作用通常只局限于表面的数层原子, 因此催化性能与催化剂表面的化学成分密切相关. 通常的化学表面改性方法对催化剂的表面形貌会有较大影响, 而低温非平衡等离子体兼具高化学活性和低热效应, 这一独特效应可以实现高效表面化学成分调控的同时最小化对表面形貌的影响. 一个典型的例子是对催化剂表面进行氮化处理, 即使是使用活性较高的氨气作为氮源, 也需要 300—400 °C 的高温, 此时会导致催化剂表面的烧结, 损失活性位点; 而如果使用低温等离子体, 只需使用 N_2 即可在室温条件下产生高活性的等离子体, 可以实现高效的表面氮化. 在表面化学成分调控中, 发挥主要作用的是等离子体的高化学活性. 低温等离子体表面改性特别适合与化学合成法联合使用, 即利用化学合成法获得具有特定形貌的催化剂, 进一步用低温等离子体改性调控表面化学成分. 具体的效应包括: 构筑缺陷、诱导相变和辅助构建异质结构, 以下将结合典型实例分别进行阐述.

3.2.1 构筑缺陷

缺陷工程是调控催化剂材料理化性质的有效策略^[54]. 非平衡等离子体中电子能量足以引发化学键的活化或断裂, 同时高活性的自由基和离子可以选择性断裂材料化学键或诱导新键形成, 进而在材料近表面构筑可控缺陷结构^[55]. 相较于化学刻蚀、热处理、液相剥离等传统缺陷引入方法, 等离子体处理展现出高效性、瞬时性、普适性和低损伤性等独特优势^[56].

等离子体的高能粒子轰击材料表面, 导致 M—O 键断裂, 氧原子脱附从而形成氧空位^[57].

Boruah 等^[58]通过液体中放电的高能粒子轰击 WO_3 表面时选择性地移除氧原子形成氧空位, 样品表面晶格出现不连续性 (图 6(a)), 并且 XPS 能谱中出现了氧空位的峰型 (图 6(b)), 如图 6(c) 所示氧空位导致带隙缩小, 加速电子转移, 提高了光催化效率. Liu 等^[59]使用 N_2 等离子体处理平行排列的 $NiMoO_4$ 纳米片, 实现了高效的缺陷工程, 图 6(d), (e) 所展示的电子顺磁共振 (EPR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 证明了氧空位的存在, 增强对中间体的吸附, 高分辨率透射电镜图像进一步揭示了等离子体导致局部晶格无序化, 形成间断性的晶相/非晶界面 (图 6(f)), 两者协同作用实现了高效的双功能电解水催化剂. PBA 作为具有高潜力的催化剂前驱体被广泛关注, 但由于其导电性差、过电位高等不足影响催化活性, 传统的改性处理手段, 如高温煅烧、阴离子置换、化学刻蚀等常破坏其晶体结构, 影响金属活性位点的性能. 研究者使用空气 DBD 等离子体成功在室温下对 NiFe PBA 进行了非破坏型构建缺陷, 成功引入了氰基空位^[35]. DBD 等离子体激发空气中的氧气分子, 产生的高活性氧物种会选择性地刻蚀 PBA 框架中的 $Fe(CN)_6$ 基团 (图 6(g)) 形成空位, 图 6(h) 显示在电子顺磁共振光谱 (EPR) 检测中氧空位信号显著增强. 空位的引入导致电荷重新分布, 优化对中间体的吸附能, 同时经等离子体处理后的材料亲水性显著提升 (图 6(i)), 有利于电解液的浸润, 进一步加速电子传输, 从而显著提高 OER 性能. 研究表明, 等离子体处理时间的延长可显著提升材料中的空位缺陷浓度^[60], 这些缺陷在费米能级附近形成高度局域化的电子态, 为电荷传输提供了高效通道. 采用射频等离子体技术精确调控的 $NiFe-PbO_2/S/rGO$ 二维催化材料, 电化学测试结果表明, 经等离子体改性后材料的 Tafel 斜率显著降低^[60], 这直接证实了等离子体处理通过调控电子结构有效提升了材料的本征电导率和电荷转移效率, 从而大幅优化了催化反应的动力学过程. 这种缺陷工程策略为设计高效电催化剂提供了新思路.

等离子体束流中的高能粒子在材料表面/界面轰击过程中, 可诱导化学键断裂与重排, 进而形成碳骨架无序化、键长/键角畸变等非空位型缺陷结构^[61]. 如图 7(a) 所示, 经 Ar/NH_3 射频等离子体处理后, 钴镍硒化合物材料的拉曼光谱中碳特征峰 (D 峰 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, G 峰 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) 的强度比显著提升 (由 2.95 增至 2.99), 表明等离子体处理

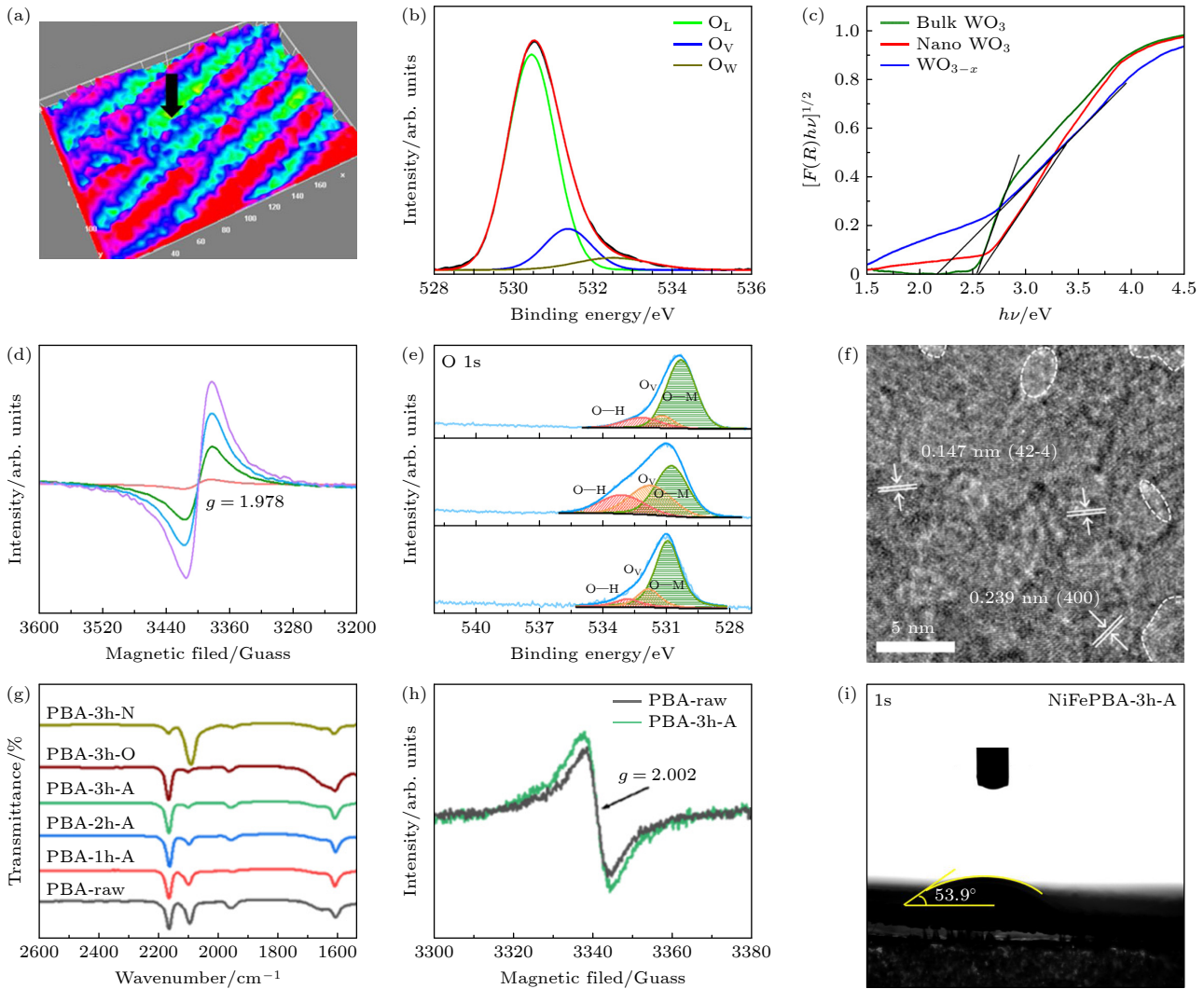


图 6 (a)–(c) 纳米颗粒晶格间距的高分辨透射电子显微镜、O 1s 轨道的 X 射线光电子能谱、纳米颗粒的带隙测定^[58]; (d)–(f) N₂ 等离子体处理不同时间的电子顺磁共振光谱、O 1s 轨道的 X 射线光电子能谱、N₂ 等离子体处理后的 NiMoO₄ 的高分辨率透射电镜图像^[59]; (g) 不同条件等离子体处理的傅里叶转换光谱; (h) PBA-raw 和 PBA-3h-A 的电子自旋共振光谱; (i) 等离子体处理后的 PBA 的水接触角^[35]

Fig. 6. (a)–(c) HRTEM image showing lattice spacing of the nanoparticle, XPS spectra of the O 1s, bandgap determination of the nanoparticles^[58]; (d)–(f) EPR spectra by N₂ plasma for different periods, XPS spectra of the O 1s and HRTEM image of NiMoO₄ under N₂ plasma treated^[59]; (g) Fourier transform infrared spectra of plasma treated under different conditions; (h) solid electron spin resonance spectra of PBA-raw and PBA-3h-A; (i) water contact angle (WCA) of plasma treated PBA^[35].

有效诱导了碳骨架缺陷结构的形成. 高能 Ar⁺离子轰击导致 C—C 键选择性断裂, 并且等离子体局部热效应会引发碳网络重构, 图 7(b) 的热重曲线表明被刻蚀后的材料中残余质量更低, 证实了等离子体选择性地刻蚀移除了部分硒原子, 同时高活性氮物种 (如 NH₂, NH⁺等) 化学蚀刻作用产生悬键^[62]. 氧等离子体对氧化钴异质结进行处理, 具有相类似的效果, 如图 7(c), 拉曼光谱碳 D 峰与 G 峰比值显著增大, 碳骨架缺陷增加^[63]. 同时, 如图 7(d), 等离子体处理后材料表面微孔结构增多, 比表面积增大, 有助于催化活性提高^[45]. Ar 等离子体处理氮

掺杂碳纳米管 (NCNT) 引入碳缺陷, 通过拉曼光谱和 XPS(图 7(e), (f)) 证明等离子体处理后的材料碳骨架无序度增大^[64].

综上所述, 等离子体缺陷工程实质上是高能粒子轰击与自由基协同作用的结果; 各类缺陷虽各具优势, 但均能有效调控材料电子结构, 在改善吸附-解吸动力学和优化电荷传输路径方面展现出相似的促进作用; 尤为重要, 通过精确调控等离子体设备参数, 可实现缺陷浓度与类型的可控构筑, 这为电催化材料的性能优化及稳定性提升提供了新的研究思路.

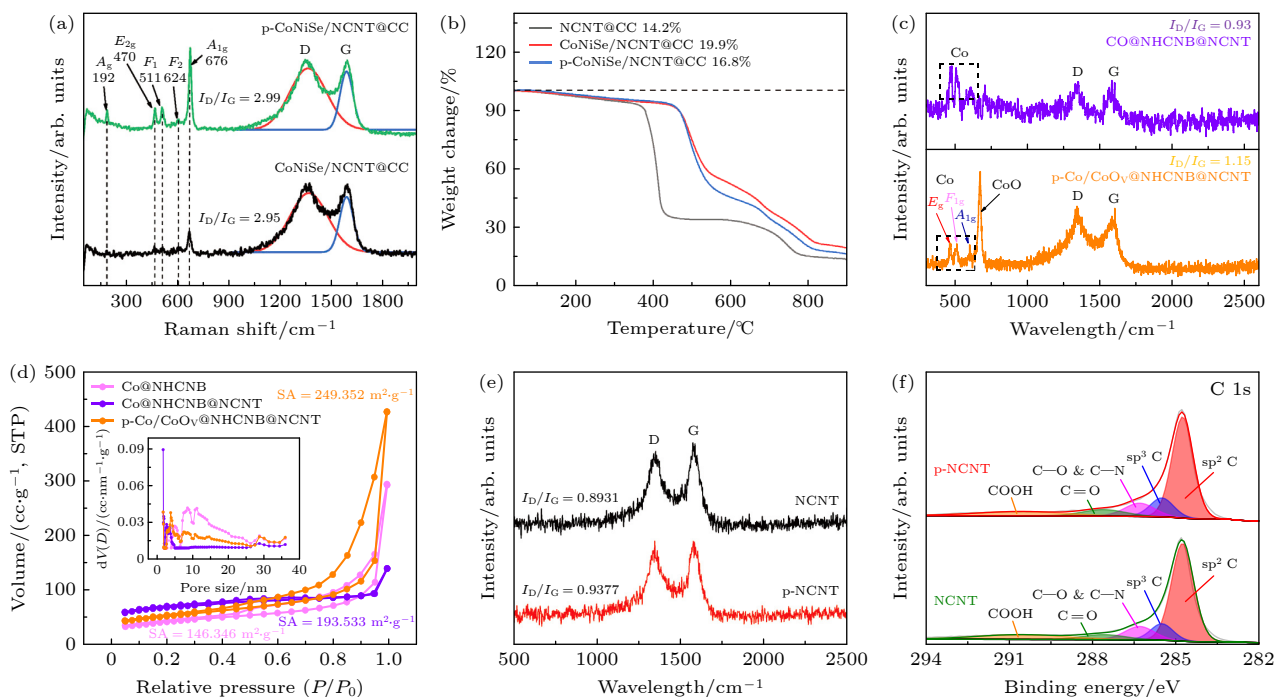


图 7 (a), (b) Ar/NH₃ 等离子体处理前后的拉曼光谱和热重曲线^[62]; (c), (d) 氧化物异质结经氧等离子体处理前后的拉曼光谱和 N₂ 吸附-脱附等温曲线^[63]; (e), (f) 氮掺杂纳米管经 Ar 等离子体处理前后的拉曼光谱和 C 1s 轨道的 X 射线光电子能谱^[64]

Fig. 7. (a), (b) Raman spectra and Thermogravimetry (TGA) curves before and after Plasma treatment^[62]; (c), (d) Raman spectra and N₂ adsorption-desorption isotherms of cobalt oxide heterojunctions before and after oxygen plasma treatment^[63]; (e), (f) Raman spectra and XPS spectra of the C 1s of nitrogen-doped nanotubes before and after Ar plasma treatment^[64].

3.2.2 诱导相变

等离子体技术是一种通过放电产生高能粒子和活性自由基, 经电场作用定向轰击材料表面、产生化学反应或电场驱动扩散, 将异质原子引入材料表面或近表层区域, 从而改变材料的化学组分或电子结构的表面改性技术^[7]. 其机理在于高能电子激发反应气体 (如红磷、N₂) 解离为高活性自由基 (如 P, PH, N, NH 等), 这些活性物种在低温下即可高效扩散并嵌入前驱体晶格中, 实现快速磷化或氮化^[65]. 相较于传统高温固相法, 等离子体中的电子温度远高于气体温度, 并且活性自由基 (如 PH, NH) 的强还原性可降低反应能垒, 可在低温条件下驱动化学反应, 避免材料结构因烧结而破坏^[66].

如图 8(a), (b) 所示, 采用 Ar-H₂ 等离子体体系可在 280 °C 的低温条件下成功将 NiFe MOF 转化为 NiFeP 磷化物. X 射线衍射分析显示处理后样品出现了明显的磷化物特征衍射峰, 高分辨透射电镜观察进一步证实了 NiFeP 磷化物 (111) 和 (120) 晶面的存在^[44]. 类似地, 该技术也成功应用于 NiCo-LDH 向 NiCoP 的转化. 如图 8(c) 所示, 在 Ar-H₂ 混合气氛下, 利用射频等离子体 280 °C 温度, 实现了 NiCo-LDH 原位磷化成 NiCoP, 并且

保持了纳米针状结构. 射线光电子能谱分析显示 P 2p 轨道在 129—130 eV 处出现了明显的 P-M 特征峰, 证实了磷与过渡金属的化学键合 (图 8(d))^[67]. 这些实验结果充分证明了等离子体磷化技术在实现温和条件下高效制备过渡金属磷化物方面的独特优势, 为新型电催化材料的可控制备提供了重要技术路径. 该技术的关键优势在于通过精确调控等离子体参数 (如功率、气体组成和处理时间等), 可以实现对磷化物组成、结构和缺陷浓度的精准调控, 从而优化材料的电催化性能.

氮气在等离子体激发后产生的单原子氮具有更小的体积优势, 这使得其在轰击作用下能够更高效地扩散并嵌入前驱体材料的晶格内部, 从而形成均匀的氮化物结构. 特别是在较低温度和短时处理的条件下, 这种特性促使材料表面快速形成多层叠加的氮化层. 通过原位光学发射光谱 (图 8(e)) 分析 N₂-H₂ 等离子体体系可观察到, 相较于纯 N₂ 等离子体中仅检测到的氮原子特征峰, 混合气体在 336.0 nm 处出现了明显的 NH 自由基特征峰, 这一现象证实了等离子体不仅能解离氮分子, 还能在氢共存环境下促使活性氮与氢结合生成 NH 自由基. 研究实践表明, 采用 N₂-H₂ 等离子体在 250 °C

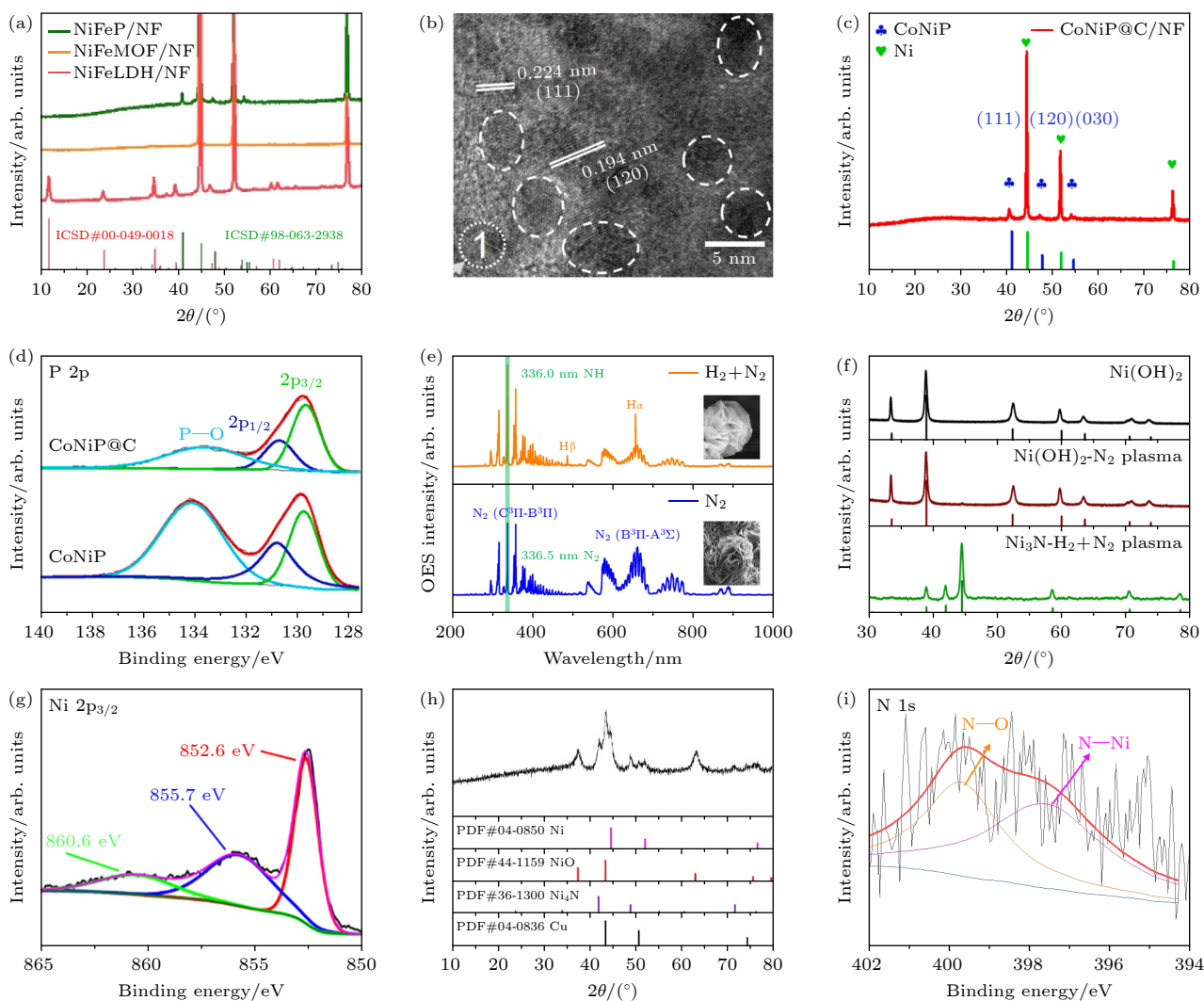


图 8 (a) NiFeP/NF, NiFe MOF/NF 和 NiFe LDH/NF 的 X 射线衍射^[44]; (b) NiFeP/NF 的高分辨率透射电镜图像^[44]; (c) CoNiP@C/NF 的 X 射线衍射^[67]; (d) CoNiP@C 和 CoNiP 的 P 2p 轨道的 X 射线光电子能谱^[67]; (e)–(g) N₂-H₂ 和纯 N₂ 的光发射光谱、不同等离子体处理后氢氧化镍的 X 射线衍射、N₂-H₂ 等离子体处理后 Ni 2p 的 XPS 光谱^[41]; (h), (i) N₂-H₂ 等离子体处理 NiV LDH 的 X 射线衍射和 Ni 1s 轨道的 X 射线光电子能谱^[68]

Fig. 8. (a) X-ray diffraction (XRD) of NiFeP/NF, NiFeMOF/NF, and NiFeLDH/NF^[44]; (b) HR-TEM images of NiFeP/NF^[44]; (c) XRD patterns of CoNiP@C/NF^[49]; (d) XPS spectra of P 2p of CoNiP@C and CoNiP^[67]; (e)–(g) optical emission spectra of N₂-H₂ and N₂, XRD of Ni(OH)₂ after different plasma treatment and XPS spectra of Ni 2p after N₂-H₂ plasma treatments^[41]; (h), (i) XRD pattern and Ni 1s XPS spectra of the NiV LDH after N₂-H₂ plasma treatment^[68].

的低温环境中仅需 1 h 处理, 即可实现花苞状 Ni(OH)₂ 向网状 Ni₃N 的原位转化^[34]. 如图 8(f) 所示, X 射线衍射图谱显示处理后 Ni(OH)₂ 的特征峰完全消失并出现 Ni₃N 的典型衍射峰, 同时 XPS 能谱中 Ni 2p 轨道检测到的 Ni—N 键结合能特征峰 (图 8(g)), 为氢氧化物至氮化物的相变过程提供了确凿证据^[41]. 类似地, Dong 等^[68] 对 NiV LDH 材料进行 N₂-H₂ 等离子体处理后, XRD 图谱中原有层状双氢氧化物特征峰被 NiO, Ni₄N 及金属 Ni 的新峰所取代, 配合 XPS 能谱中氮化物特征信号的出现, 进一步验证了等离子体诱导材料相变的

普适性机制 (图 8(h), (i)). 这些研究结果共同表明, N₂-H₂ 等离子体中生成的 NH 自由基是实现低温高效氮化过程的关键活性物种, 其独特的化学活性显著降低了传统氮化工艺对高温条件的依赖.

3.2.3 辅助构建异质结构

研究表明, 异质结构界面通过其独特的原子排布与晶格应变, 可重构催化剂的电子结构, 从而显著增强电催化反应的活性与稳定性. 等离子体处理虽不直接构建异质结, 但在异质结构的形成与优化中发挥着关键的催化作用. 通过低温等离子体调

控, 材料表面发生选择性化学转化或晶格重构, 诱导生成区别于原物相的新相, 进而在界面处自发形成异质结构. 这种非平衡态处理方式能够在保持材料主体结构的同时, 通过表面能态调控实现异质界面的精准构筑.

以双金属氢氧化物 (CoNi LDH) 为前驱体, 通过低温等离子体磷化处理可实现 CoNi LDH 高效向 Co₂P/Ni₂P 异质结构的转化^[38]. 高分辨透射电子显微镜分析证实, 如图 9(a) 所示, 在 PH 自由基作用下形成的 Co₂P 与 Ni₂P 两相间存在清晰的界面

边界, 二者由于功函数差异 (Co₂P: 3.75 eV, Ni₂P: 4.10 eV) 在界面处形成由 Co₂P 指向 Ni₂P 的内建电场 (图 9(b)), 这种电子结构的重新排布显著降低了界面电荷转移电阻, 提升了材料的整体导电性能. 采用介质阻挡放电等离子体预处理可在双金属 NiCo 泡沫骨架上引入可控缺陷, 这些缺陷位点显著提高了表面原子反应活性; 随后使用射频 N₂-P 等离子体进行磷氮掺杂, 最终形成了多相的氮/磷共掺杂的 NiCo 磷化物异质界面 (图 9(c))^[69]. 在氧化物异质结构制备方面, 如图 9(d), O₂ 等离子

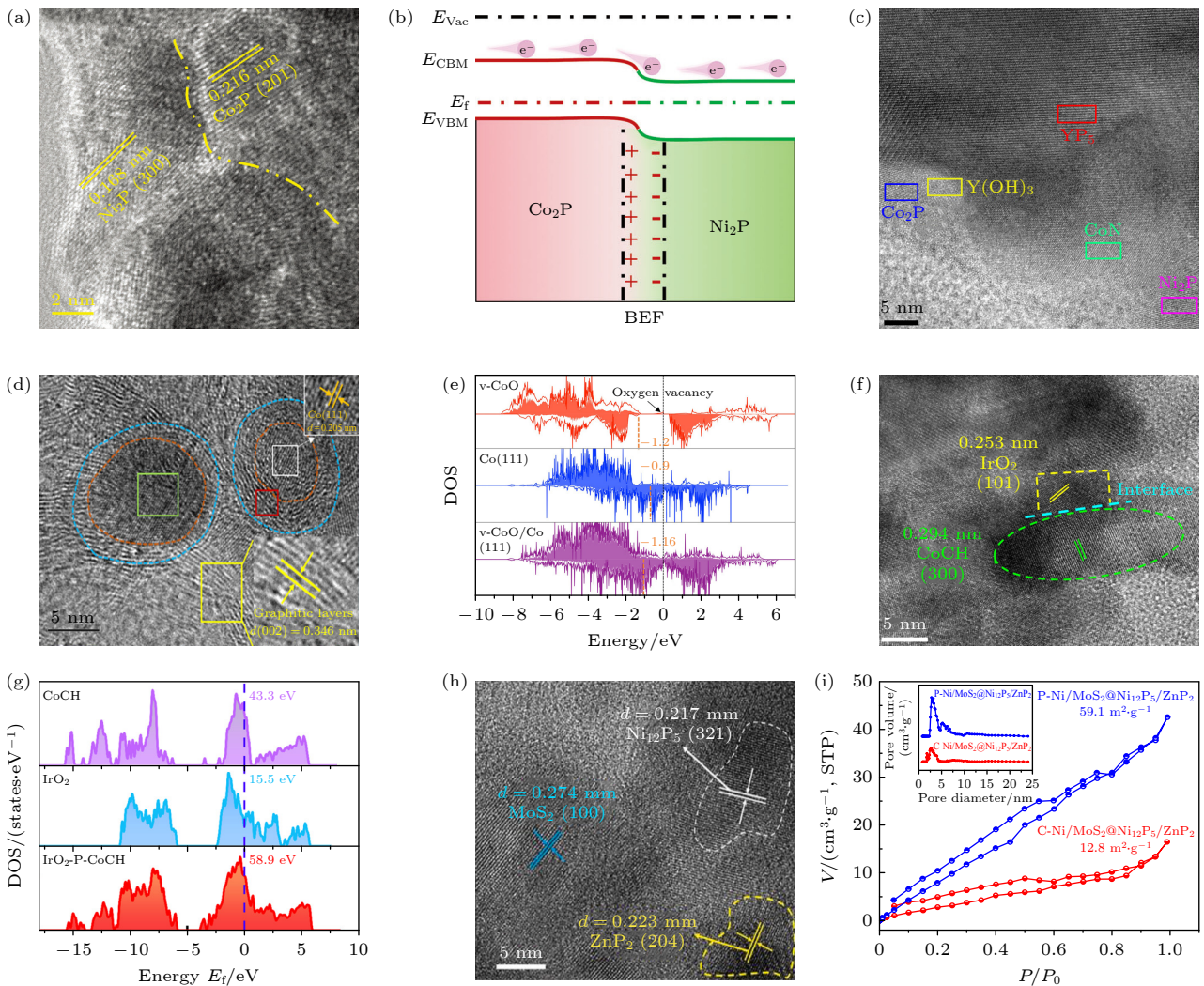


图 9 (a) Co₂P 和 Ni₂P 的高分辨率透射电子显微图像^[38]; (b) 基于 Co₂P-Ni₂P/CC 中生物电化学体系 (BEF) 的电子转移示意图^[38]; (c) 等离子体进行磷氮掺杂的 NiCo 泡沫高分辨率透射电子显微图像^[69]; (d) CoO/Co 的高分辨率透射电子显微图像^[63]; (e) v-CoO/Co(111), Co(111) 和 v-CoO 的态密度和 d 带中心^[63]; (f) IrO₂/CoCH 异质结构透射电子显微图像^[70]; (g) CoCH, IrO₂ 和 IrO₂/CoCH 的电子态密度^[70]; (h) Ni₁₂P₅/ZnP₂ 异质结构的透射电子显微图像^[71]; (i) N₂ 吸附-脱附等温线 (孔径分布曲线)^[71]

Fig. 9. (a) High-resolution transmission electron microscopy images of Co₂P and Ni₂P^[38]; (b) schematic diagram of electron transfer based on BEF in Co₂P-Ni₂P/CC^[38]; (c) high-resolution transmission electron microscopy images of plasma phosphorus-nitrogen doped NiCo foam^[69]; (d) the HRTEM of CoO/Co^[63]; (e) DOS and d-band centers of -CoO/Co(111), Co(111), v-CoO^[63]; (f) the HRTEM images of heterostructure of IrO₂/CoCH^[70]; (g) the DOS of CoCH, IrO₂ and IrO₂/CoCH^[70]; (h) the TEM images of the heterostructure of Ni₁₂P₅/ZnP₂^[71]; (i) N₂ adsorption-desorption isotherms (BJH)^[71].

体产生的活性氧物种能够选择性地将金属 Co 表面氧化为 CoO 薄层^[63], 形成的 Co/CoO 异质界面不仅大幅增加材料的比表面积, 更重要的是通过电子耦合效应调控 d 带中心位置 (图 9(e)), 优化反应中间体的吸附能, 从而降低四电子转移过程的反应能垒. 类似地, 如图 9(f), 通过氧气 DBD 等离子体处理可在 CoCH 基底上实现 IrO₂ 的均匀沉积, 形成 IrO₂/CoCH 异质结构^[70]; 图 9(g) 态密度分析表明, IrO₂/CoCH 异质界面处存在显著的电子相互作用, 费米能级附近的电子态密度明显增强, 这种强电子耦合效应极大地促进了界面电荷转移动力学. 射频等离子体辅助磷化技术可在泡沫镍支撑的 MoS₂ 纳米片上构建 Ni₁₂P₅/ZnP₂ 异质结构 (图 9(h))^[71]. 氮气吸附测试结果显示 (图 9(i)), 等离子体处理样品的比表面积 (59.1 m²/g) 达到常规煅烧法样品的 4.6 倍, 并形成丰富的介孔结构 (2—25 nm), 这种多级孔道结构为活性位点的充分暴露提供了理想载体. 这些研究结果共同表明, 等离子体技术通过其独特的活性物种生成能力和低温处理优势, 能够精确调控异质界面的电子结构和几何特征, 为新型功能材料的设计与制备开辟了新途径.

4 结论与展望

本文综述了低温非平衡等离子体用于改性电解水催化剂的研究现状, 重点围绕等离子体调控表面微结构、等离子体调控表面物性两大方向展开讨论, 得出以下主要结论.

等离子体多种放电方式可以根据气氛、频率、功率等参数灵活调控, 可精确控制电子温度、电子密度、离子能谱和活性自由基量, 从而实现对材料表面刻蚀、剥离、造孔等微观结构的可控构筑. 这一过程能显著增大材料的比表面积、暴露更多活性位点并优化其传质性能. 此外, 等离子体兼具高反应活性与低热效应, 可在材料中精准引入缺陷、实现元素掺杂或诱导相变, 有效调控其电子结构. 这种物性优化能够显著降低 OER/HER 等催化反应的过电位, 加速催化反应历程. 综上所述, 低温等离子体技术为在温和条件下实现催化材料的高效、可控制备与改性提供了强有力的技术路径, 将低温等离子体改性技术和经典化学合成方法有机结合, 可为高性能催化剂开发提供新的路径.

目前低温等离子体对电解水催化剂的改性虽已体现出非常显著的效果, 但仍有以下两个重要问题需要解决. 在基础研究方面, 目前对等离子体与材料作用的微观机理研究还有待进一步深入, 特别是催化剂的结构和性能与等离子体参数之间的关联尚不明确. 造成这一问题的主要原因是材料改性过程等离子体成分通常较为复杂, 活性粒子种类多、能量尺度跨度大, 需要进一步发展针对材料改性的在线等离子体诊断技术, 结合理论模拟, 建立材料改性效果与活性物种的种类和能量之间的关联, 从而通过控制等离子体放电条件实现更精准的材料改性效果. 在应用方面, 目前电解水装置的大型化是一个重要趋势, 由于大面积均匀的等离子体放电装置成本较高, 如何实现大面积电极的低成本改性仍然具有挑战性. 大气压下放电等离子体在设备和工艺成本方面具有优势, 在宽幅柔性薄膜的卷对卷改性中已有成功应用, 但如何将这一技术移植到大面积电极的改性仍然需要进行大量研究.

参考文献

- [1] Tao J L, Xiong Y Q 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **29** 205 (in Chinese) [陈晶亮, 熊源泉 2013 物理化学学报 **29** 205]
- [2] Ma Y B, Wang J, Yu J L, Zhou J W, Zhou X C, Li H X, He Z, Long H W, Wang Y H, Lu P Y, Yin J W, Sun H Y, Zhang Z C, Fan Z X 2021 *Matter* **4** 888
- [3] Long S, Zhu J, Jing Y W, He S, Cheng L J, Shi Z 2023 *Coatings* **13** 1917
- [4] Qiu C J, Jiang L L, Gao Y G, Sheng L Z 2023 *Mater. Design* **230** 111952
- [5] Rosa V, Cameli F, Stefanidis G D, Van Geem K M 2024 *Acc. Mater. Res.* **5** 1024
- [6] 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]
- [7] Yu F, Liu M C, Ma C H, Di L B, Dai B, Zhang L L 2019 *Nanomaterials* **9** 1436
- [8] Tang J, Su C, Shao Z 2022 *Energy Tech.* **10** 2200235
- [9] Luo Y, Wu Y H, Huang C, Menon C, Feng S P, Chu P K 2022 *EcoMat* **4** e12197
- [10] Ochkin V N 2009 *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (1st Ed.) (Hoboken: Wiley)
- [11] Laroussi M, Akan T 2007 *Plasma Process. Polym.* **4** 777
- [12] Taccogna F, Dilecce G 2016 *Eur. Phys. J. D* **70** 251
- [13] Arumugam S, Alex P, Sinha S K 2017 *Physics of Plasmas* **24** 112106
- [14] Zhu X M, Chen W C, Zhang S, Guo Z G, Hu D W, Pu Y K 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7019
- [15] Li H P, Nie Q Y, Zhang X F, Bao C Y 2014 *Sci. Sin. -Phys. Mech. Astron.* **44** 1157 (in Chinese) [李和平, 聂秋月, 张晓菲, 包成玉 2014 中国科学: 物理学 力学 天文学 **44** 1157]
- [16] Dong L F, Yang Y J, Fan W L, Yu H, Wang S, Xiao H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1917 (in Chinese) [董丽芳, 杨玉杰, 范伟丽, 岳晗, 肖红 2010 物理学报 **59** 1917]
- [17] Zhang X X, Wang Y F, Cui H L, Tian Y, Wang H 2021

- Trans. China Electrotech. Soc.* **36** 175 (in Chinese) [张晓星, 王宇非, 崔兆仑, 田远, 王浩 2021 电工技术学报 **36** 175]
- [18] Tran T N, Oanthavinsak B, Kado S, Matsuura H 2020 *Plasma Sci. Technol.* **22** 115401
- [19] Kawamura E, Vahedi V, Lieberman M A, Birdsall C K 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** R45
- [20] Hori M 2022 *Rev. Mod. Plasma Phys.* **6** 36
- [21] Neyts E C 2016 *Plasma Chem. Plasma Process* **36** 185
- [22] Fridman A 2008 *Plasma Chemistry* (Online-Ausg) (Cambridge: Cambridge University Press)
- [23] Galaly A R, Dawood N 2024 *Heliyon* **10** e24490
- [24] Seong I, Kim S, Lee Y, Cho C, Jeong W, You Y, Choi M, Choi B, You S 2023 *Materials* **16** 3219
- [25] Li J, Ma C H, Zhu S J, Yu F, Dai B, Yang D Z 2019 *Nanomaterials* **9** 1428
- [26] Lim J S, Kim R H, Hong Y J, Lamichhane P, Adhikari B C, Choi J, Choi E H 2020 *Res. Phys.* **19** 103569
- [27] Peter S, Pintaske R, Hecht G, Richter F 1993 *J. Nucl. Mater.* **200** 412
- [28] Jiménez-Redondo M, Carrasco E, Herrero V J, Tanarro I 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 015029
- [29] Park H, Choe W 2010 *Current Appl. Phys.* **10** 1456
- [30] Wang C, Srivastava N 2010 *Eur. Phys. J. D* **60** 465
- [31] Wei G, Li D Y, Zhao J R 2025 *J. Vac. Sci. Technol. A* **43** 043001
- [32] Ghimire B, Khanal R, Subedi D P 2014 *Kathmandu Univ. J. Sci. Eng. Technol.* **10** 20
- [33] Gillman E D, Tejero E, Blackwell D, Amatucci W E 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 113505
- [34] Li G C, Li Y L, Dong J, Sun B X, Liu Z L, Zheng J, Li G L 2025 *Adv. Funct. Mater.* e15680
- [35] Wang W B, Cao H J, Li G L 2023 *Inorg. Chem.* **62** 10241
- [36] Xu S Y, Kang L, Cai J S, Tang S J 2018 *AIP Adv.* **8** 115033
- [37] Sun W P, Xu Y, Yang L, Wen W D, Zhang H B, Yu X Y 2025 *Small* **21** 2411215
- [38] Zhang J S, Zhang X L, Shi C, Yu X Y, Zhou Y T, Di L B 2024 *Small* **20** 2406767
- [39] Chen H L, Zhao Q D, Gao L G, Ran J W, Hou Y 2019 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** 4247
- [40] Qi Q, Shao D, Zhou Y T, Wang Q, Yu X Y 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 15663
- [41] Li G L, Wu X Q, Guo H, Guo Y R, Chen H, Wu Y, Zheng J, Li X G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 5951
- [42] Ai R Q, Boukouvala C, Lewis G, Wang H, Zhang H, Lai Y H, Huang H, Ringe E, Shao L, Wang J F 2021 *ACS Nano* **15** 9860
- [43] Meng L X, Zhou X L, Wang S Y, Zhou Y, Tian W, Kidkhunthod P, Tumme S, Tang Y, Long R, Xin Y, Li L 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 16668
- [44] Li G C, Niu M, An R Z, Zhang H Y, Sun B X, Li G L 2024 *Inorg. Chem.* **63** 20792
- [45] Chen W X, Wei W, Wang K F, Zhang N, Chen G L, Hu Y J, Ostrikov K 2021 *Nanoscale* **13** 6201
- [46] Zhang B A, Jiang Z Q, Shang X N, Li S S, Jiang Z J 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 25934
- [47] Zheng J G, Xu A N, Wu A J, Li X D 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 21231
- [48] Liu Y L, Nan H Y, Wu X, Pan W, Wang W H, Bai J, Zhao W W, Sun L T, Wang X R, Ni Z H 2013 *ACS Nano* **7** 4202
- [49] Pham P V, Mai T H, Do H B, Vasundhara M, Nguyen V H, Nguyen T, Bui H V, Dao V D, Gupta R K, Ponnusamy V K, Park J H 2024 *Chem. Soc. Rev.* **53** 5190
- [50] Liu Y Q, Zhang M, Hu D, Li R Q, Hu K, Yan K 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 1162
- [51] Yan P, Yang T, Lin M X, Guo Y N, Qi Z P, Luo Q Q, Yu X Y 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2301343
- [52] Wang K L, Zheng B C, Mackinder M, Baule N, Qiao H, Jin H, Schuelke T, Fan Q H 2019 *Energy Storage Mater.* **20** 299
- [53] Zhang H Y, Ding H R, Wang W B, Zhao J M, Sun B X, Xia Y J, Li G L, Chang X H 2024 *Mater. Today Energy* **44** 101623
- [54] Yan D F, Chen R, Xiao Z H, Wang S Y 2019 *Electrochim. Acta* **303** 316
- [55] Dou S, Tao L, Wang R L, El Hankari S, Chen R, Wang S Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705850
- [56] Liang H F, Ming F W, Alshareef H N 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801804
- [57] Zhu C Q, Li C L, Zheng M J, Delaunay J J 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 22355
- [58] Boruah P J, Khanikar R R, Bailung H 2020 *Plasma Chem. Plasma Process.* **40** 1019
- [59] Liu X S, Liu P, Wang F F, Lv X B, Yang T, Tian W, Wang C H, Tan S, Ji J Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 41545
- [60] Yang T T, Zhang Z, Tan F, Liu H Y, Li X Y, Wang H Q, Yang Q 2024 *Materials* **18** 121
- [61] Numomura S 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 363002
- [62] Feng Y E, Chen W H, Zhao L, Jiang Z J, Tian X N, Jiang Z Q 2024 *Small Methods* **8** 2400565
- [63] Ye L J, Chen W H, Jiang Z J, Jiang Z Q 2024 *Carbon Energy* **6** e457
- [64] Hu T T, Chen W H, Liu Y B, Gong L X, Jiang Z Q, Bhalothia D, Maiyalagan T, Jiang Z J 2023 *Small* **19** 2304076
- [65] Van Helden J H, Van Den Oever P J, Kessels W M M, Van De Sanden M C M, Schram D C, Engeln R 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11460
- [66] Wu X Q, Guo Y R, Wang T, Sun B X, Liu Z L, Wu Y, Zhang S J, Zheng J, Li X G 2019 *Chem. Commun.* **55** 4202
- [67] Lan X Z, Li G L, Jin R M, Li X Y, Zheng J 2022 *Chemical Engineering Journal* **450** 138225
- [68] Dong L, Chang G R, Feng Y, Yao X Z, Yu X Y 2022 *Rare Met.* **41** 1583
- [69] Chen G L, Xiang H Y, Guo Y C, Huang J, Chen W, Chen Z Y, Li T T, Ostrikov K (Ken) 2024 *Carbon Energy* **6** e522
- [70] Xie Y, Qiu J F, Chen G L, Guo Y C, Tang P S, He B 2024 *Inorg. Chem.* **63** 15467
- [71] Fu Z, Jiang Z Q, Hu T T, Jiang Z J 2022 *Electrochim. Acta* **419** 140392

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

Applications of low-temperature non-equilibrium plasmas in preparation and modification of high-efficiency water electrolysis catalysts*

LI Yongjian¹⁾ LI Guoling^{1)†} LIU Xiao²⁾ ZHENG Jie^{2)3)‡}

1) (*College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China*)

2) (*Sunan Institute for Molecular Engineering, Peking University, Suzhou 215500, China*)

3) (*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 9 October 2025; revised manuscript received 30 November 2025)

Abstract

Hydrogen energy, as one of the most promising clean and renewable energy sources, has received much attention due to its green production technology. Electrolytic water splitting is regarded as a critical pathway for large-scale green hydrogen production due to its environmentally friendly reaction process, high product purity, and operational simplicity. However, electrocatalysts for water electrolysis commonly face challenges such as high costs and complex synthesis processes, thereby severely hindering the industrial application. Low-temperature plasma (LTP) technology, with its advantages of mild processing conditions, high reactivity, and unique electromagnetic field effects, has demonstrated remarkable potential in the surface modification of materials. This review systematically summarizes the applications of LTP in the preparation and modification of electrocatalytic materials for water splitting, focusing on the mechanism of plasma-induced enhancement in electrocatalytic efficiency. First, the physical characteristics and fundamental principle of typical non-equilibrium low-temperature plasma are elucidated. Subsequently, recent advances in plasma-assisted modification strategies for catalytic materials are categorized and critically discussed, including surface microstructure modulation, surface property regulation and interface optimization. Finally, based on the current limitations in mechanistic understanding and practical applications, future research directions for LTP technology in catalyst design are proposed.

Keywords: plasma, material preparation, material modification, electrocatalysis

PACS: 52.77.-j, 81.16.Be, 82.33.Xj

DOI: [10.7498/aps.74.20251363](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251363)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251363](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251363)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2024MA090), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51804174), and the Key Project of Basic Research Program of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20243033).

† Corresponding author. E-mail: liguoling@qdu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jiezheng@pku.edu.cn



低温非平衡等离子体在高效电解水催化材料制备与改性中的应用

李永建 李国玲 刘啸 郑捷

Applications of low-temperature non-equilibrium plasmas in preparation and modification of high-efficiency water electrolysis catalysts

LI Yongjian LI Guoling LIU Xiao ZHENG Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 235217 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251363

CSTR: 32037.14.aps.74.20251363

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251363>

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

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>

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>

等离子体对石墨烯的功能化改性

Graphene modification based on plasma technologies

物理学报. 2021, 70(9): 095208 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202078>

面向单晶SiC原子级表面制造的等离子体辅助抛光技术

Plasma-assisted polishing for atomic surface fabrication of single crystal SiC

物理学报. 2021, 70(6): 068102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202014>

NaCu₅S₃复合Ni_xFe-LDH的结构对水解氧析出性能的影响

Effect of NaCu₅S₃ composite Ni_xFe-LDH structure on hydrolysis oxygen evolution performance

物理学报. 2023, 72(10): 108201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230146>

同轴枪放电等离子体动力学与杂质谱特性

Dynamics and impurity spectral characteristics of coaxial gun discharge plasma

物理学报. 2024, 73(18): 185203 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240760>