



基于等离子体技术的电催化剂设计

李晨¹, 唐涛¹, 李思璞¹, 夏新辉², 张永起^{1*}

1. 电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 611371;

2. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014

* 联系人, E-mail: yqzhang@uestc.edu.cn

2024-02-28 收稿, 2024-04-04 修回, 2024-06-05 接受, 2024-06-21 网络版发表

国家自然科学基金(22379020)资助

摘要 发展新型清洁能源技术是当今能源及材料研究领域关注的重点. 电化学技术可用于清洁能源的生产和转化. 设计和制备新型的电催化剂材料, 并探究催化剂的作用机制是当前电化学研究的热点. 等离子体技术(plasma)是一种新型纳米材料的制备和改性技术, 具有普适性强和工艺简单高效等特点, 可以用来合成过渡金属化合物, 也可以构筑异质结, 掺杂异质原子, 制备独特的纳米结构, 因而在能源纳米材料领域获得了广泛的关注. 本文首先简要阐述了等离子体技术的基本原理和特点; 然后重点介绍了其在析氢反应, 析氧反应和氧还原反应以及其他常见的电催化反应等领域的应用, 总结了等离子体技术在催化剂设计和制备方面的优势; 最后, 针对目前等离子体技术在催化剂制备领域存在的难点和挑战, 展望了其在能源材料领域的应用前景和未来的研究趋势.

关键词 等离子体, 电催化, 析氢反应, 析氧反应, 氧还原反应

人类在工业文明时代所成就的经济繁荣是建立在以化石能源为社会主体能源基础上的“碳繁荣”. 人类对化石能源的需求与日俱增, 以煤、石油和天然气为代表的传统化石能源不断地被快速消耗, 因此人类正面临着严峻的能源危机^[1-6]. 并且, 由于利用效率较低, 化石能源的广泛使用在一定程度上造成大量的温室气体及固体废物的排放, 引发了温室效应、酸雨、雾霾和水污染等一系列气候和环境问题, 严重威胁人类和其他生物的健康和生存. 所以, 发展新型清洁能源技术, 降低CO₂的排放, 减少对传统化石燃料的依赖是未来实现能源绿色可持续发展的重要方向^[7-11]. 如图1所示, 以风能和太阳能等可再生能源为基础, 利用电化学技术能够将环境中的水、二氧化碳和氮气等常见的原料转化成重要的燃料和高附加值的化学品, 比如包括氢、碳氢化合物、含氧化合物和氨等^[12]. 催化剂的引入可以降低这些化学反应的能垒, 进而从根本上提高

能源化学品的制备效率. 因此, 开发适用于能源储存和转化的高性能电催化剂是破解能源和环境问题的关键^[13-15].

功能材料的精准设计和可控合成一直是催化剂领域的挑战性难题. 发展先进的制备技术是开发新型高效电催化剂材料的重要研究方向. 等离子体是一种有别于传统固态、液态和气态的第四种状态, 其本身由大量的自由电子、分子和原子等成分组成^[3,16-19]. 等离子体系统中含有大量的自由电子等活性物质, 可以实现一些在常规条件下无法完成的物理化学反应, 所以等离子体技术在材料及化学领域已经受到了越来越多的关注^[20-22]. 近年来, 等离子体技术在电催化剂的制备与改性领域已经获得了广泛的应用^[4,21]. 在纳米电催化剂制备和改性等应用中, 等离子体技术能够实现材料物相的转化、元素的掺杂、微观结构的调控以及纳米材料的沉积生长等. 本文从等离子体气氛源的角度系

引用格式: 李晨, 唐涛, 李思璞, 等. 基于等离子体技术的电催化剂设计. 科学通报, 2024, 69: 3695–3704

Li C, Tang T, Li S P, et al. Design of electrocatalyst based on plasma technology (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 3695–3704, doi: 10.1360/TB-2024-0231

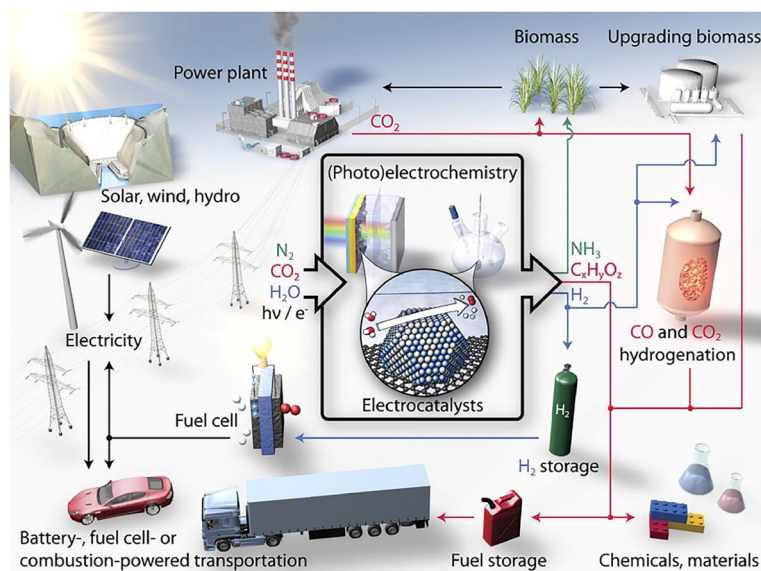


图 1 (网络版彩色)未来能源与电化学技术发展蓝图^[12]

Figure 1 (Color online) The development blue print of future energy and electrochemical technology^[12]

统综述等离子体技术在析氢反应(hydrogen revolution reaction, HER), 析氧反应(oxygen revolution reaction, OER)和氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)以及其他常见催化反应所涉及的催化剂制备领域的研究进展, 总结该技术在制备和改性先进能源材料方面的独特优势. 最后, 本文还分析了等离子体技术在电催化剂的制备方面所面临的机遇与挑战, 并且对未来发展的趋势进行了展望.

1 等离子体技术简介

“等离子体”这一概念由美国科学家Irving Langmuir于1928年提出^[23]. 与其他三种物质存在的基本状态不同, 等离子体是一种电离的气体, 因而也被称为电浆. 等离子体由离子、电子、自由基和激发物种等成分组成^[21,24,25]. 通常, 获得等离子体有两种典型的方法: 热激活和电激活^[26]. 前者是利用热源(如核聚变)中的能量来激活物种电离, 而后者则是前驱体从电场中获得能量, 然后通过不断碰撞和振荡, 形成等离子体^[27-31]. 无论气体是部分电离还是完全电离, 其中的正电荷总数和负电荷总数在数值上总是相等的. 根据温度、能级和离子密度的不同, 等离子体通常分为高温等离子体和低温等离子体, 低温等离子体又分为热等离子体和非热等离子体^[4]. 描述等离子体有两个重要的参数, 电子密度(n_e)和电子温度(T_e). 其中, n_e 表示等离子体中

带电粒子的密度. 在低压等离子体中, n_e 的典型值范围为 $10^9 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 在大气等离子体中为 $10^{16} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ^[32]. T_e 代表电子的热运动程度. 在热等离子体(包括电弧、等离子体射流和等离子体火炬)中, $T_e \approx T_i$ (离子温度, 高达几十电子伏特; $1 \text{ eV} = 11605 \text{ K}$), 这意味着所有种类电子都具有相似的迁移行为. 就非热等离子体而言, T_e 远远低于 T_i ($T_i \ll T_e$), 这表明电子受到了能量激发, 而重粒子则保持在室温附近. 非热等离子体中的电子可能非常“热”, 但离子、原子和分子等较重的粒子则保持“冷”. 因此, 非热等离子体也被称为冷等离子体. 因其独特的高反应活性与较低反应温度, 冷等离子体成为一种新兴的纳米功能材料非热加工技术^[32-37]. 根据等离子体的产生方法的不同, 冷等离子体主要可分为辉光放电、电晕放电、介质阻挡放电(DBD)、射频(RF)放电和微波(MW)放电等^[3].

由于活性高, 等离子体技术与传统的制备技术存在很大差异, 特别适合于一些热力学或动力学不利的反应等, 可以非常有效地活化一些稳定的小分子, 如甲烷、氮和二氧化碳, 甚至可以使一些反应的活化能变为负值. 在金属氮化物、金属磷化物、金属碳化物、人造金刚石等方面得到广泛的应用. 在等离子体中, 影响化学反应的因素包含等离子体反应器的种类、常用的工作气体的类别以及其他工艺参数(温度、压强和功率). 因此, 可以通过控制这些因素调控等离子体辅助合

成和修饰等功能, 实现催化剂材料的非常规制备和处理。

2 等离子体技术在电催化剂制备方面的应用

根据等离子体源的作用方式, 等离子体源大致可以分为四种形式: (1) 等离子体源与前驱体材料发生反应, 源本身与前驱体形成化合物, 或者源所含的主体元素以掺杂的形式留在前驱体材料中, 这种源被称为嵌入型源; (2) 等离子体源与前驱体材料发生反应, 前驱体被等离子体刻蚀, 但是源本身的主体元素不留在前驱体中, 而是随着气流一起离开, 这种源被称为刻蚀型源; (3) 等离子体源诱导前驱体材料发生还原反应, 这种源被称为还原型源; (4) 等离子体自身发生沉积反应, 生成新的物质, 这种源被称为沉积型源。另外, 常见催化剂的宏观形式可以分为两种, 即粉末型催化剂和平面型催化剂。本文从等离子体源的角度出发, 重点讨论等离子体技术在HER、OER和ORR以及其他常见电催化转化等领域平面型电催化剂合成和制备的研究进展, 以突出等离子体技术在电催化剂及其他清洁能源材料中的应用潜力。

2.1 嵌入型源

目前嵌入型源主要包括氮源、氧源和磷源等。已报道的氮源包括 NH_3 和 N_2 , 氧源主要是 O_2 , 磷源则包括气态形式的 PH_3 和固态形式的 P 与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 等。嵌入型源一方面能够诱导前驱体材料在较短的时间和较低的温度下发生物相的转化, 形成新的化合物, 如氮化物、氧化物和磷化物等^[14,38,39], 另一方面也可以促使前驱体实现异质原子的可控掺杂, 如氮、氧和磷等异质元素的掺杂^[40-43]。

如图2(a)所示, Zhang等人^[44]利用 N_2 等离子体处理由电沉积工艺得到的 NiMo 合金。他们验证了在250 W、450°C、13.56 MHz条件下, N_2 等离子体中高能活性氮粒子(N_2 、 N 和 N^{2+})诱导 NiMo 的溅射, 并且由等离子体产生的活性氮物种可以与烧蚀的 Ni 和 Mo 原子反应生成 NiMoN 。因此, 仅需15 min, N_2 射频等离子体可以将 NiMo 合金薄膜直接转化为 NiMoN 。如图2(b)所示, 经过等离子体处理后, 碳布上的 NiMo 合金颗粒形态转变为三维枝晶结构, 这种由等离子体转化和刻蚀协同产生的独特结构具有增强质量和电子传输的有利特性, 所以 NiMoN 表现出较好的催化活性, 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, NiMoN 的过电位为109 mV, 并且在不同

同电流密度下的耐久性都很突出。除了合金以外, 他们还发现, 钴氧化物前驱体(Co_3O_4)在室温下仅在1 min就可以被 N_2 等离子体处理转化为 CoN ^[38]。传统的 NH_3 高温(>500°C)退火方法相比^[37,45], N_2 等离子体能够使氮化转变时间显著缩短, 并保留前驱体特有的纳米结构。电催化结果表明, 当电流密度达到 10 mA cm^{-2} , OER过电位显著降低至290 mV, 表明 N_2 等离子体有效地提高电催化活性。

与氮化物的制备相似, 等离子体技术还能在温和的反应条件下实现氧化物的制备。Xu等人^[14]以在碳布上生长的 CoP 纳米线阵列(CoPNWs/CC)作为研究对象, 他们利用 O_2 等离子体的强氧化性, 通过调控等离子体的处理时间, 在保持纳米线结构的前提下实现对 CoP 表面的部分氧化, 形成 CoO_x/CoP 异质结构。他们发现原位形成的 CoO_x 可以促进碱性HER中的水解离。因此, 与原始样品相比, 当电流密度为 100 mA cm^{-2} , O_2 等离子体处理的 CoPNWs/CC 的碱性HER活性提高了近4倍, 过电位降低了180 mV。同时, 他们证实了 O_2 等离子体在其他几种钴基预催化剂中应用的普适性。同样地, 由于等离子体工艺优异的可控性, He等人^[46]利用 O_2 等离子体辅助制备具有的异质结构 $\text{Mo}_2\text{C-MoO}_x(\text{Mo}_2\text{C-MoO}_x/\text{CC})$ (图2(c))。他们将利用电沉积工艺结合煅烧法制备的 Mo_2C 暴露于 O_2 等离子体中。经过等离子体处理后, 他们在 Mo_2C 表面检测到薄的非晶层, 这可归因于表面 MoO_x (图2(d))。他们进一步地通过调控 O_2 等离子体的辐照时间, 在 Mo_2C 表面获得不同含量的氧化物。这种巧妙的构筑方法有助于深入厘清 Mo_2C 应用于HER催化反应中的构效关系。将 $\text{Mo}_2\text{C-MoO}_x/\text{CC}$ 作为模型电催化剂, 系统地研究了HER过程中的表面重构。结果表明引入表面氧化物后, 电催化剂在酸性介质中表现出优异的催化性能。

Liang等人^[47]利用 PH_3 等离子体实现 NiCo 基氢氧化物(NiCo-OH)向磷化物(NiCoP)的转变。如图2(e)所示, 他们首先通过水热法在泡沫镍上生长 NiCo-OH 纳米片, 然后利用 PH_3 等离子体在250°C条件下处理 NiCo-OH 纳米片, 处理时间为15 min。如图2(f)所示, 经过等离子体处理后的 NiCoP 依然保持着纳米片阵列的结构。电催化结果表明 NiCoP 具有优异的HER和OER催化活性。在碱性电解质中, 对于HER, 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 过电位为32 mV。对于OER, 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 过电位为280 mV。因此, 他们又将制备的 NiCoP 用于全解水, 结果表明当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 电压

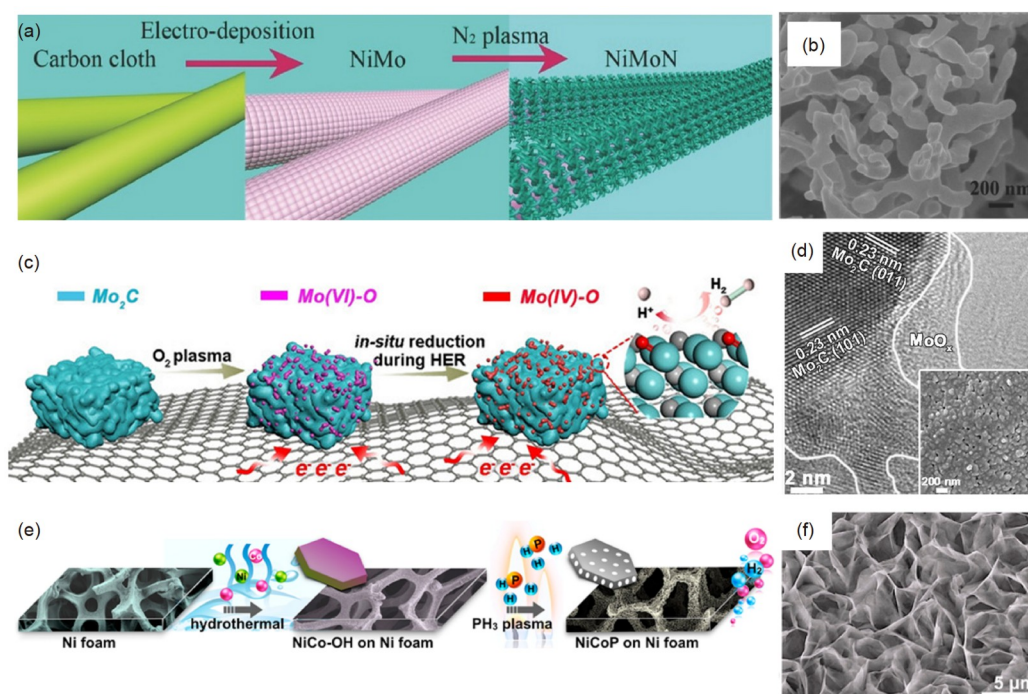


图2 (网络版彩色)嵌入型源等离子体在电催化中的应用^[44,46,47]。(a) N_2 等离子体处理NiMo合金的示意图; (b) NiMoN的SEM图。(c) O_2 等离子体处理 Mo_2C 的示意图; (d) Mo_2C - MoO_x /CC的SEM图。(e) PH_3 等离子体处理NiCo-OH的示意图; (f) NiCoP的SEM图

Figure 2 (Color online) Application of embedded source plasma in electrocatalysis^[44,46,47]。(a) Schematic diagram of NiMo alloy treated by N_2 plasma, and (b) SEM image of NiMoN. (c) Schematic diagram of Mo_2C treated by O_2 plasma, and (d) SEM image of Mo_2C - MoO_x /CC. (e) Schematic diagram of NiCo-OH treated by PH_3 plasma, and (f) SEM image of NiCoP

低至1.58 V。等离子体在实现磷化反应的同时还引入了大量的缺陷,进一步地优化了NiCoP的电子结构,所以所制备的催化剂表现出优异的催化活性。

相比于以煅烧法为代表的传统制备方法,嵌入型源等离子体技术不仅能够避免催化剂制备所需的长时间高温过程,还具有优异的可控性。另外,嵌入型源等离子体技术在实现材料发生转化反应的同时还能引入缺陷,进一步提升催化活性。除了常见的氮源、氧源和磷源外,硫源和硒源等嵌入型源也被用于电催化剂的制备和改性。并且,除了电催化剂的制备领域,在其他典型的能源材料中也有着广泛的应用。

2.2 刻蚀型源

与嵌入型源不同,刻蚀型源主要是指能够产生刻蚀效应的等离子体源。这其中的典型代表就是Ar等离子体。经过Ar等离子体刻蚀后,样品表面缺陷增多,比表面积增大,因此,刻蚀型源等离子体被广泛应用于催化剂的修饰和制备。

被Ar刻蚀的对象既包括碳,也包括其他金属基材

料。如图3(a)所示, Liu等人^[48]通过Ar等离子体处理碳布,原位制备可用于ORR和OER电催化剂。如图3(b)所示Ar等离子体的强刻蚀功能会在碳布表面上原位产生富边缘/缺陷的无定型碳纳米片。这些缺陷位的悬挂键和空气中的 O_2 或 H_2O 发生反应从而实现了氧功能化。与纯碳布相比,等离子体刻蚀过的碳布表现出更好的导电性和传质能力,具有更大的比表面积,暴露出更多的活性位点催化OER和ORR。如图3(c)所示, Xu等人^[49]则利用Ar等离子体刻蚀 Co_3O_4 纳米片,以此在 Co_3O_4 内部引入氧空位,调节 Co_3O_4 的电子结构,确保电荷快速转移。如图3(d)所示,当Ar等离子体的刻蚀时间为120 s时,样品的催化性能明显地优于原始样。而Jin等人^[50]通过Ar等离子体刻蚀的方法在 NiS_2 中引入硫缺陷,并且通过调整刻蚀时间来调控硫缺陷的浓度。随着刻蚀时间的增加,更多的硫空位被引入,导致 NiS_2 中金属价态降低,同时改变Ni位点的电子环境,优化水的吸附和解离,因此在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时,所得催化剂的析氢过电位仅为108 mV,并能保持长期稳定性长达100 h。除了Ar和 H_2 以外, He也是一种典型的刻蚀型源。由于具

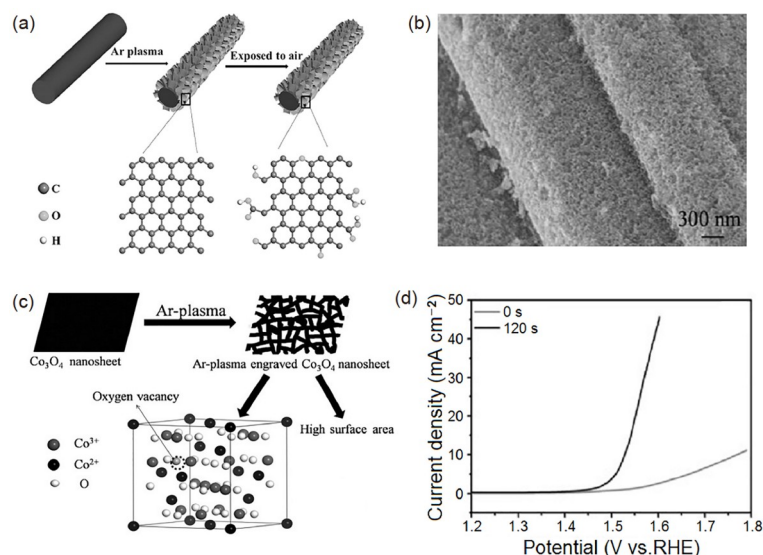


图3 刻蚀型源等离子体在电催化中的应用^[48,49]。(a) Ar等离子体处理碳布的示意图；(b) 等离子体刻蚀后碳布的SEM图。(c) Ar等离子体刻蚀 Co_3O_4 纳米片的示意图；(d) 刻蚀前后 Co_3O_4 的极化曲线

Figure 3 Application of etching-type source plasma in electrocatalysis^[48,49]. (a) Schematic of Ar plasma treatment of carbon cloth, (b) SEM image of carbon cloth after plasma treatment. (c) Schematic of Ar plasma etching of Co_3O_4 nanosheets, and (d) polarization curves of Co_3O_4 before and after etching

有较强的刻蚀作用，He等离子体被用于碳纤维的表面改性^[51]。这些例子都足以见得刻蚀型源等离子体技术强大的功能。

2.3 还原型源

H_2 是还原型等离子体源的代表之一，其本身具有较强的还原性。如图4(a)所示，Liu等人^[52]使用 H_2 等离子体还原铜泡沫上的 $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$ 前驱体来合成低配位Co阵列。 H_2 等离子体可以诱导生成大量少原子空位，产生可作为催化活性位点的低配位Co原子。所制备的p-Co/CF电极在 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ N}_2\text{H}_4/1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中表现出 -0.15 V vs. RHE 的起始电位和 8.83 mV dec^{-1} 的塔菲尔斜率，优于大多数报道的肼氧化电催化剂。如图4(b)所示，Guan等人^[53]首先采用简单的电化学腐蚀方法在泡沫铜表面合成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米棒阵列，然后通过传统的水热法在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米棒阵列表面生长掺入钼酸盐的镍铁层状双氢氧化物(Mo-NiFeLDH)纳米片。钼元素的加入为制备 Ni_3Mo 合金提供了钼源。随后，利用 H_2 等离子体将Mo-NiFeLDH部分还原成Ni和 Ni_3Mo 合金纳米颗粒。当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时，得益于其优越的结构和组分特性，3D P-Mo-NiFeLDH在 1 mol L^{-1} 磷酸盐缓冲溶液中的HER过电位低至 24 mV ，塔菲尔斜率仅为 $42.47 \text{ mV dec}^{-1}$ ，活性优于商用Pt/C催化剂。此外，该催

化剂 also 具有良好的稳定性，可以在 10 mA cm^{-2} 连续催化HER可达200 h。

2.4 沉积型源

化学气相沉积(CVD)是利用气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上发生反应生成固态沉积物的过程。在CVD过程中，通过高温下将气态前驱体物质分解并在基底表面发生化学反应生成固态薄膜。这种技术广泛应用于半导体制造、涂层生产和纳米材料合成等领域。与传统的热CVD相比，等离子体增强化学气相沉积(PECVD)具有高度的控制性和可扩展性，并且在降低成核能垒方面更为有效。目前在电催化剂等能源材料的制备领域中，PECVD可以被用来沉积垂直石墨烯阵列(VG)等碳材料以及过渡金属基化合物。

在MW或RF-PECVD系统中，含碳的气体如甲烷、乙炔、四氟化碳、六氟乙烷或三氟甲烷被电离产生活性炭物种，在电场的诱导下生长为VG。该过程不需要使用金属催化剂，并且可以在相对较低的温度下进行。VG因其丰富的边缘、开放的通道、较大的比表面积、优异的导电性、牢固的连接和良好的机械稳定性而受到人们的关注^[54]。如图5(a)所示，Nan等人^[55]以三维VG阵列为载体，利用焦耳热法成功地将NiFe合金颗粒锚定在VG表面。由于VG比表面积较大，NiFe颗

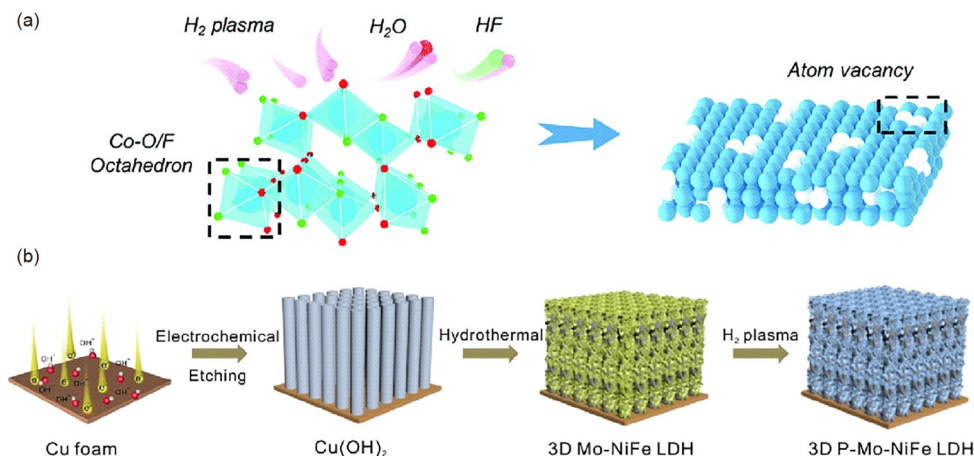


图 4 (网络版彩色)还原型源等离子体在电催化中的应用^[52,53]. (a) H_2 等离子体处理 $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$ 的示意图; (b) 等离子体辅助制备3D P-Mo-NiFe LDH阵列的示意图

Figure 4 (Color online) Applications of reduced source plasma in electrocatalysis^[52,53]. (a) Schematic of H_2 plasma treatment of $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$; (b) schematic of plasma-assisted preparation of 3D P-Mo-NiFe LDH arrays

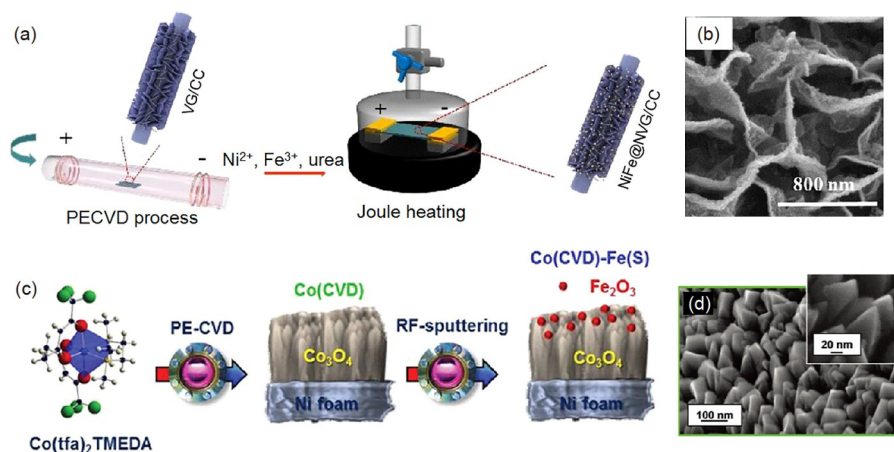


图 5 (网络版彩色)沉积型源等离子体在电催化剂中的应用^[55,56]. (a) PECVD辅助制备VG负载NiFe纳米颗粒的示意图; (b) NiFe@NVG/CC的SEM图. (c) PECVD辅助制备 Co_3O_4 纳米线的示意图; (d) Co_3O_4 纳米线的SEM图

Figure 5 (Color online) Application of deposited plasma in electrocatalysts^[55,56]. (a) Schematic diagram of VG-supported NiFe nanoparticles assisted-prepared by PECVD; (b) SEM image of NiFe@NVG/CC. (c) Schematic diagram of Co(CVD)-Fe(s) nanowires assisted-prepared by PECVD; (d) SEM image of Co(CVD)-Fe(s) nanowires prepared by PECVD

粒暴露的活性较多, 并且VG具有开放性的孔道结构, 有利于传质和气体运输, 因此VG上锚定的NiFe颗粒(NiFe@NVG/CC)可高效催化OER(图5(b)).

除了碳材料以外, 易挥发的金属盐前驱体也可以用作沉积型源辅助制备金属基化合物. 如图5(c)所示, Maccato等人^[56]利用PECVD在多孔泡沫镍上制备了 Co_3O_4 一维纳米结构. 他们以 $\text{Co}(\text{tfa})_2\text{TMEDA}$ (tfa=1,1,1-三氟-2,4-戊二酸酯; TMEDA= N,N,N,N -四亚甲基二胺)作为钴源, 将钴源加热至 70°C , 然后用Ar作为载气, 将

钴源的热蒸汽运输至等离子体反应器, 接着继续通入 O_2 , 将等离子体的功率调整为20 W, 沉积温度设置为 300°C , 经过180 min的沉积, 即可得到呈细长纳米结构的 Co_3O_4 (图5(d)). 他们在 Co_3O_4 的表面继续沉积 Fe_2O_3 纳米颗粒得到可用于OER的电催化剂. 在这个工作中, 他们选用了可挥发的金属盐作为等离子体源, 启发科研工作者可以探索更多的类似于 $\text{Co}(\text{tfa})_2\text{TMEDA}$ 的原材料作为等离子体的沉积型源, 以此制备更多具有优异性能的电催化剂.

PECVD技术不仅仅可以用来沉积VG和过渡金属氧化物,还能用来制备碳纳米管、氮化硼等材料。PECVD的优势主要是沉积温度低、效率高,沉积产物不受基体影响。因此,沉积型源在其他领域也备受关注。以硅源为代表沉积型源在光伏制造和半导体等领域被广泛应用。与嵌入型源和改性型源不同,相当多的研究人员关注材料的沉积行为。他们利用先进的光谱技术和仿真计算等策略揭示基于沉积型源等离子体技术的材料的生长过程。

3 总结和展望

本文主要综述了等离子体技术在常见的平面型电催化剂设计与制备方面的应用,具体阐述了等离子体技术在HER、OER和ORR三种常见的电催化剂合成与改性方面的巨大优势和无限潜力。在催化剂材料的设计方面,等离子体被用来合成过渡金属化合物,实现了异质结的构筑,杂原子的掺杂,纳米结构的制备以及电子结构的优化,提高了催化剂的催化活性、选择性和稳定性。相比于传统材料的合成方法,等离子体技术有独特的优势:(1) 等离子体技术具有较强的通用性,能够处理多种基底,多形态和多尺度材料;(2) 处理工艺相对简单高效,并且能够获得多元化的处理效果。在双碳策略的大背景下,这些优势不仅为设计合成结构新颖、性能优异的新一代催化剂材料提供了有效手段,而且还能为后续深入剖析构效关系提供极大的便利,同时还能极大地促进适合于其他领域新材料的研发。

尽管近年来等离子体技术在催化剂制备领域已经获得广泛的应用,但是仍然面临着许多挑战和难题。(1)

等离子体与催化剂材料的相互作用机制尚不清晰。全面理解等离子体化学、物理和等离子体-物质相互作用的复杂动力学具有重要的学术意义。由于等离子体与催化剂材料的相互作用机制复杂,在许多报道中都有待完善。所以将来的实验、理论和模型研究需紧密结合,这样才能够更好理解到材料构效关系的复杂机制。同时,必须采用各种原位光谱技术(如吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、质谱、激光诱导荧光光谱和Langmuir探针)来确定等离子体参数(如电子温度、电子密度、振动温度、气体温度等)和活性物质的作用。这些基本问题有助于认识等离子体特性和材料之间的关系。(2) 等离子体源的局限性。从目前等离子体源的角度来看,许多元素如N、P、S、Se、F、C、O、Ar和H,已被用于制备或修饰电催化剂,并且这些研究结果令人振奋。然而,这些传统的等离子体源有一些局限性。迄今为止大多数报道的来源主要由气态组成。关于液体形式前驱体源和固体形式前驱体源报道相对较少。就前驱体源的组成而言,大多数源来自非金属元素,而包含过渡金属元素的来源很少有记录。因此,必须从源的存在形式和源的种类两个角度出发开发和扩展新型等离子体前驱体源。(3) 应用于电催化剂制备的等离子体设备还远不足以面向工业化。目前,在实验室环境中使用的等离子体设备的基本配置都比较简单,普遍由几个相互连接的系统组成,它们可以很容易地组装和构建,但是集成化控制水平较低。此外,目前设备所制备的材料的量级还停留在克级水平,无法满足大规模工业化的要求,建立可调节的集成式等离子体设备以实现大规模催化剂制造显得非常重要。

参考文献

- 1 Liang H, Ming F, Alshareef H N. Applications of plasma in energy conversion and storage materials. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801804
- 2 Dou S, Tao L, Wang R, et al. Plasma-assisted synthesis and surface modification of electrode materials for renewable energy. *Adv Mater*, 2018, 30: e1705850
- 3 Bogaerts A, Neyts E C. Plasma technology: An emerging technology for energy storage. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1013–1027
- 4 Wang D, Zou Y, Tao L, et al. Low-temperature plasma technology for electrocatalysis. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 826–838
- 5 Tatarova E, Bundaleska N, Sarrette J P, et al. Plasmas for environmental issues: From hydrogen production to 2D materials assembly. *Plasma Sources Sci Technol*, 2014, 23: 063002
- 6 Fang C C, Xu X F, Zhang X Y, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3335–3352 [方晨晨, 许雪凤, 张校源, 等. 氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展. *科学通报*, 2023, 68: 3335–3352]
- 7 Liang H, Alshareef H N. A plasma-assisted route to the rapid preparation of transition-metal phosphides for energy conversion and storage. *Small Methods*, 2017, 1: 1700111
- 8 Li L, Wang P, Shao Q, et al. Recent progress in advanced electrocatalyst design for acidic oxygen evolution reaction. *Adv Mater*, 2021, 33:

2004243

- 9 Zhao Y, Liu B Z, Yi Y Y, et al. An anode-free potassium-metal battery enabled by a directly grown graphene-modulated aluminum current collector. *Adv Mater*, 2022, 34: 202202902
- 10 Wan K, Xiang Z P, Liu W B, et al. Recent progress of transition metal sulfides as electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution reactions (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2126–2141 [万凯, 向志朋, 刘文博, 等. 过渡金属硫化物电解水析氢/析氧反应电催化剂研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2126–2141]
- 11 Wang R, Jiang H B, Yao T, et al. Recent progress in high-entropy nanomaterials for electrocatalysis (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 2341–2353 [王然, 姜慧斌, 姚泰, 等. 高熵纳米材料的电催化应用及研究进展. 科学通报, 2023, 68: 2341–2353]
- 12 Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 13 Lu T, Dong S, Zhang C, et al. Fabrication of transition metal selenides and their applications in energy storage. *Coord Chem Rev*, 2017, 332: 75–99
- 14 Xu K, Cheng H, Lv H, et al. Controllable surface reorganization engineering on cobalt phosphide nanowire arrays for efficient alkaline hydrogen evolution reaction. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703322
- 15 Yu Z, Duan Y, Feng X, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007100
- 16 Chen N, Zhang W, Zeng J, et al. Plasma-engineered MoP with nitrogen doping: Electron localization toward efficient alkaline hydrogen evolution. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118441
- 17 Sun S, Wu Y, Wang Z, et al. Plasma enabled *in-situ* deposition of hybrid structured SiO_x/C on polymorphous carbon hosts for superior lithium storage. *Carbon*, 2023, 205: 253–261
- 18 Huang Y, Li M, Pan F, et al. Plasma-induced Mo-doped Co₃O₄ with enriched oxygen vacancies for electrocatalytic oxygen evolution in water splitting. *Carbon Energy*, 2023, 5: e279
- 19 Wu X, Guo Y, Wang T, et al. Plasma enabled non-thermal phosphorization for nickel phosphide hydrogen evolution catalysts. *Chem Commun*, 2019, 55: 4202–4205
- 20 Chen Y, Li J, Wang N, et al. Plasma-assisted highly dispersed Pt single atoms on Ru nanoclusters electrocatalyst for pH-universal hydrogen evolution. *Chem Eng J*, 2022, 448: 137611
- 21 Wang Z, Zhang Y, Neyts E C, et al. Catalyst preparation with plasmas: How does it work? *ACS Catal*, 2018, 8: 2093–2110
- 22 Wang Z, Chen J, Sun S, et al. Plasma-enabled synthesis and modification of advanced materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Mater*, 2022, 50: 161–185
- 23 Tonks L, Langmuir I. A general theory of the plasma of an arc. *Phys Rev*, 1929, 34: 876–922
- 24 Zheng J, Yang R, Xie L, et al. Plasma-assisted approaches in inorganic nanostructure fabrication. *Adv Mater*, 2010, 22: 1451–1473
- 25 Carreon M L. Plasma catalysis: A brief tutorial. *Plasma Res Express*, 2019, 1: 043001
- 26 Conrads H, Schmidt M. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci Technol*, 2000, 9: 441–454
- 27 Bogdankevich L S, Kuzelev M V, Rukhadze A A. Plasma microwave electronics. *Sov Phys Usp*, 1981, 24: 1–16
- 28 Goujon M, Belmonte T, Henrion G. OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma. *Surf Coatings Tech*, 2004, 188–189: 756–761
- 29 Temmerman E, Akishev Y, Trushkin N, et al. Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: Dc glow discharge and surface streamer regime. *J Phys D-Appl Phys*, 2005, 38: 505–509
- 30 Petitpas G, Rollier J, Darmon A, et al. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2848–2867
- 31 Baldwin M J, Doerner R P. Helium induced nanoscopic morphology on tungsten under fusion relevant plasma conditions. *Nucl Fusion*, 2008, 48: 035001
- 32 Ouyang B, Zhang Y, Xia X, et al. A brief review on plasma for synthesis and processing of electrode materials. *Mater Today Nano*, 2018, 3: 28–47
- 33 Luo Y, Wu Y, Huang C, et al. Plasma modified and tailored defective electrocatalysts for water electrolysis and hydrogen fuel cells. *EcoMat*, 2022, 4: e12197
- 34 Di L, Zhang J, Zhang X, et al. Cold plasma treatment of catalytic materials: A review. *J Phys D-Appl Phys*, 2021, 54: 333001
- 35 Zhu B, Jang B W L. Insights into surface properties of non-thermal RF plasmas treated Pd/TiO₂ in acetylene hydrogenation. *J Mol Catal A-Chem*, 2014, 395: 137–144
- 36 Zhang S, Chen C Y, Jang B W L, et al. Radio-frequency H₂ plasma treatment of AuPd/TiO₂ catalyst for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Catal Today*, 2015, 256: 161–169
- 37 Zhang Y, Rawat R S, Fan H J. Plasma for rapid conversion reactions and surface modification of electrode materials. *Small Methods*, 2017, 1: 1700164

- 38 Zhang Y, Ouyang B, Xu J, et al. Rapid synthesis of cobalt nitride nanowires: Highly efficient and low-cost catalysts for oxygen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8670–8674
- 39 Liang H, Gandhi A N, Xia C, et al. Amorphous NiFe-OH/NiFeP electrocatalyst fabricated at low temperature for water oxidation applications. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1035–1042
- 40 Zheng J, Peng X, Wang Z. Plasma-assisted defect engineering of N-doped NiCo₂O₄ for efficient oxygen reduction. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 6591–6599
- 41 Sun Y, Zang Y, Tian W, et al. Plasma-induced large-area N,Pt-doping and phase engineering of MoS₂ nanosheets for alkaline hydrogen evolution. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 1201–1210
- 42 Wei S, Wan C, Li X, et al. Constructing N-doped and 3D hierarchical porous graphene nanofoam by plasma activation for supercapacitor and Zn ion capacitor. *iScience*, 2023, 26: 105964
- 43 Yang Y, Mao H, Ning R, et al. Ar plasma-assisted P-doped Ni₃S₂ with S vacancies for efficient electrocatalytic water splitting. *Dalton Trans*, 2021, 50: 2007–2013
- 44 Zhang Y, Ouyang B, Xu J, et al. 3D porous hierarchical nickel–molybdenum nitrides synthesized by RF plasma as highly active and stable hydrogen-evolution-reaction electrocatalysts. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600221
- 45 Chen J G. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: Preparation, characterization, and reactivities. *Chem Rev*, 1996, 96: 1477–1498
- 46 He L, Zhang W, Mo Q, et al. Molybdenum carbide-oxide heterostructures: *In situ* surface reconfiguration toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3544–3548
- 47 Liang H, Gandhi A N, Anjum D H, et al. Plasma-assisted synthesis of NiCoP for efficient overall water splitting. *Nano Lett*, 2016, 16: 7718–7725
- 48 Liu Z, Zhao Z, Wang Y, et al. *In situ* exfoliated, edge-rich, oxygen-functionalized graphene from carbon fibers for oxygen electrocatalysis. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606207
- 49 Xu L, Jiang Q, Xiao Z, et al. Plasma-engraved Co₃O₄ nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5277–5281
- 50 Jin J, Wang X, Hu Y, et al. Precisely control relationship between sulfur vacancy and H absorption for boosting hydrogen evolution reaction. *Nano-Micro Lett*, 2024, 16: 63
- 51 Han Y, Chen P, Xia Y, et al. Electrodeposition of polypyrrole on He plasma etched carbon nanotube films for electrodes of flexible all-solid-state supercapacitor. *J Solid State Electrochem*, 2019, 23: 1553–1562
- 52 Liu Q, Liao X, Tang Y, et al. Low-coordinated cobalt arrays for efficient hydrazine electrooxidation. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 3246–3256
- 53 Guan Y, Dong L, Qiu L, et al. 3D self-supported catalyst with multiple active components for efficient neutral hydrogen evolution reaction. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202300845
- 54 Zhang Z, Lee C, Zhang W. Vertically aligned graphene nanosheet arrays: Synthesis, properties and applications in electrochemical energy conversion and storage. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700678
- 55 Nan J, Ye B R, He X, et al. Enhancing alkaline water oxidation with NiFe alloy-encapsulated nitrogen-doped vertical graphene array. *Nano Res*, 2024, 17: 4790–4796
- 56 Maccato C, Bigiani L, Girardi L, et al. Plasma-assisted synthesis of Co₃O₄-based electrocatalysts on Ni foam substrates for the oxygen evolution reaction. *Adv Mater Inter*, 2021, 8: 2100763

Summary for “基于等离子体技术的电催化剂设计”

Design of electrocatalyst based on plasma technology

Chen Li¹, Tao Tang¹, Sipu Li¹, Xinhui Xia² & Yongqi Zhang^{1*}¹ Institute of Fundamental and Frontier Science, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611371, China;² College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China* Corresponding author, E-mail: yqzhang@uestc.edu.cn

As societal norms have evolved, the demand for carbon-based fossil fuels has grown exponentially, and the traditional fossil fuel sources, represented by coal, oil, and natural gas, are being consumed at an alarming rate. Consequently, humanity is currently facing a severe energy crisis. The development of new clean energy technologies has become a central focus of contemporary energy and materials research. Electrochemical technology can be employed for the production and conversion of clean, renewable energy. Electrocatalysts play a pivotal role in electrochemical technology. The current focal points of electrochemical research are the design and preparation of novel electrocatalyst materials and the investigation of the catalyst's mechanism of action. The advancement of sophisticated preparation technology represents a pivotal research direction for the development of novel and efficient electrocatalyst materials. Plasma is a fourth state of matter that is distinct from the traditional solid, liquid, and gas states. It is composed of a multitude of free electrons, molecules, and atoms, in addition to other components. Plasma technology has emerged as a novel nanomaterial preparation and modification technique due to the substantial quantity of active substances present in plasma. Due to its universality, simplicity, and high efficiency, plasma technology is frequently employed in the synthesis of transition metal compounds, including nitrides and phosphides. In addition, plasma technology can be employed to dope heterogeneous atoms, including nitrogen and phosphorus doping. Moreover, plasma-enhanced chemical vapor deposition can be utilized to prepare distinctive nanostructures, such as vertical graphene nanosheet arrays. The plasma source can be broadly categorized into four forms based on its mode of action. The first category is the embedded source, in which the plasma source reacts with the precursor material and forms a compound with it, or the main element contained in the source remains in the precursor material in the form of doping. The second category is the etching-type source, in which the plasma source reacts with the precursor material and etches it. The third category is the reducing-type source, in which the plasma source induces the precursor material to undergo a reduction reaction. The fourth category is the deposition-type source, in which the plasma itself undergoes a deposition reaction to generate a new substance. In this case, however, the source itself does not remain in the precursor; rather, the main element is carried away by the gas flow, which is known as an etching-type source. The plasma source induces the precursor material to undergo a reduction reaction, which is known as a reducing-type source. Finally, the plasma itself undergoes a deposition reaction to generate a new substance, which is known as a deposition-type source. Furthermore, the existence of common catalysts can be divided into two forms: Powder catalysts and planar catalysts. This paper will first provide a brief overview of the fundamental principles and characteristics of plasma technology. Subsequently, the pertinent parameters and their applications in diverse fields, including hydrogen precipitation, oxygen precipitation, oxygen reduction, and other prevalent electrocatalytic reactions, will be examined. Finally, the advantages of plasma technology in the design and preparation of planar electrocatalysts will be summarized. Finally, the plasma technology utilized in the field of catalyst preparation has been discussed in the context of the challenges and difficulties inherent to this approach. These include the lack of clarity regarding the mechanism of interaction between plasma and catalyst materials, the limitations of plasma sources, and the fact that plasma equipment for the preparation of electrocatalysts is not yet sufficiently developed for industrial applications. Furthermore, the potential applications of this technology in the field of energy materials and the emerging research trends in this area are presented.

plasma, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, oxygen reduction reactiondoi: [10.1360/TB-2024-0231](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0231)