



·脉冲功率技术·综述·

微流控等离子体:新型过程强化技术*

张孜弈¹, 陶云明¹, 高明², 陈张好³, 林良良¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 中国科学院 深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055; 3. 广东省药品检验所, 广州 510663)

摘要: 作为一种新型高效的过程强化技术, 微流控等离子体具备微流控及等离子体技术优势, 能够提高反应过程的均一性及稳定性, 控制反应接触界面, 在增加活性物质的密度的同时避免物种的快速猝灭。介绍了微流控等离子体中的活性组分及相应的表征手段, 归纳了几种反应器结构并对比了优缺点。系统阐述了微流控等离子体过程强化技术在化学合成、表面改性、材料制备、污染物检测和生物医学领域中的应用, 并立足于当前研究现状对该技术的发展趋势进行讨论与展望。

关键词: 微流控等离子体; 过程强化技术; 微流控; 等离子体; 纳米材料

中图分类号: O539;TB34

文献标志码: A doi: 10.11884/HPLPB202335.220333

Microfluidic plasma: novel process intensification technique

Zhang Ziyi¹, Tao Yunming¹, Gao Ming², Chen Zhanghao³, Lin Liangliang¹

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China;

3. Guangdong Institute for Drug Control, Guangzhou 510663, China)

Abstract: Microfluidic plasma is a new process intensification strategy that combines the advantages of both microfluidic and plasma techniques. It can improve the uniformity and stability of the reaction process, control the reaction contact interface, and avoid rapid quenching of the species while increasing density of the active substances. This work summarizes representative radicals existed in microfluidic plasma and the relevant characterization techniques. Then, the microfluidic plasmas are classified into three categories based on the characteristic structure of the reactors. Afterwards, selective examples are given to demonstrate typical applications of the microfluidic plasma process intensification strategy, such as chemical synthesis, surface modification, nanomaterials preparation, contaminant detection, and biomedical purpose. Finally, the development trend of this technique is prospected.

Key words: microfluidic plasma, process intensification, microfluidic, plasma, nanomaterial

我国正处在工业化建设的重要阶段, 国家特别关注以物质转化为核心的过程工业, 如化工、冶金、能源、材料、资源和环境等^[1]。认识物质转化过程中的时空多尺度结构以及它对运动、传递和反应及其相互关系的影响规律, 对开发高效、节能、洁净和安全的工业过程至关重要。过程强化技术是指在不改变生产能力的情况下, 采用新设备或新方法增加生产能力、提升能量效率, 减少废物排放和设备体积, 对传统工业的转型升级和可持续发展具有重要意义^[2]。

低温等离子体是一种由微波^[3]、电感耦合^[4]、射频^[5]或辉光^[6]等各种放电形式产生的处于热力学非平衡态的等离子体。在电场的作用下, 电子被选择性加热形成高能电子, 并与工作气体发生非弹性碰撞产生大量的电子、离子、中性原子或分子, 形成了一种在宏观尺度上保持电中性的离子化气体^[7-8]。低温等离子体的优势在于其电子温度远高于重粒子温度, 使得整个体系在保持低温状态(接近室温)的同时, 又有足够高的能量激发和解离反应物分子^[9]。在早期研究中, 低温等离子体只有在低气压下才能稳定产生, 需配备昂贵的真空设备。随等离子体技术的

* 收稿日期: 2022-10-10; 修订日期: 2023-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078125, 52004102); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP221018, JUSRP622038); 广东省药品检验所国家药品监督管理局化妆品风险评估重点实验室开放课题(KF2021014); 广东省药品监督管理局科技创新重点实验室专项(2021ZDZ03)

联系方式: 张孜弈, 942534275@qq.com;

林良良, linliangliang@jiangnan.edu.cn。

发展,越来越多的常压装置被开发出来,低温等离子体也展现出了很好的工业应用价值。目前,低温等离子体已被应用在不同领域,如污染物降解、材料制备、聚合物改性、食品杀菌、农业育种等^[10]。

除低温等离子体外,微流控技术也逐渐发展成过程强化的重要手段。它以连续流动为基础,通过在特征尺寸为微米/亚毫米量级的通道内操控流体,使合成、修饰、分离等操作集成在尽可能小的平台上,同时缩小流体扩散距离和混合时间,强化传热传质,提升反应效率^[11]。因此,该技术具有体积小、热质传递速率快、停留时间分布窄、过程安全可控、产品质量稳定等优势,在精细化学品、药物中间体、功能材料的合成中有巨大的应用前景^[12-14]。

在化学化工领域,基于低温等离子体和微流控的过程强化技术是当前的研究前沿和热点,且发展前景广阔。微流控等离子体是一种联合了两种技术优势的新型过程强化技术,一方面,它利用等离子体中的电子、自由基等活性基团取代化学溶剂,能让反应在极短时间内完成,同时避免溶剂化作用^[15]。另一方面,该技术以连续流动代替间歇操作,保证反应物有相同的停留时间,能有效解决传统等离子体技术存在的产物均一性差、质量不稳定等缺点。根据帕邢定律,将等离子体限制在微尺度内,能产生诸多独特性质:如高压稳定性、高活性粒子密度、非平衡热力学态、非麦克斯韦电子能量分布等^[16]。这些优势不断趋使研究人员探索等离子体和微流控的协同优势,旨在开发一种新型高效的过程强化技术,并探索其在不同领域中的应用。本文对目前国内外微流控等离子体的研究现状进行归纳总结。

1 活性组分与诊断方法

等离子体和气体/液体作用所产生的大量活性物质是引发和促进化学反应的关键。例如,等离子体能够与 O_2 和 N_2 作用产生活性氧物种(ROS)和活性氮物种(RNS),如 O 、 O_3 、 O^* 、 N 、 N_2^+ 、 N^+ 等,进而引发氧化反应和氮化反应。当与水接触时,可产生更复杂的组分,如水合电子(e^-_{aq})、 OH 、 H 、 NO 、 HO_2 、 H_2O_2 、 NO_2 及紫外光子等,能还原金属离子、降解污染物。将等离子体限制在微反应器内,能进一步提高分子有效碰撞率和活性粒子密度,强化反应过程。而反应器的控制效果能够最大限度地延长粒子的存留时间,避免快速猝灭。因此,诊断分析微流控等离子体中是否产生了目标粒子具有重要意义。图1展示了等离子体-液体相互作用时存在的活性物组分及反应路径^[9]。

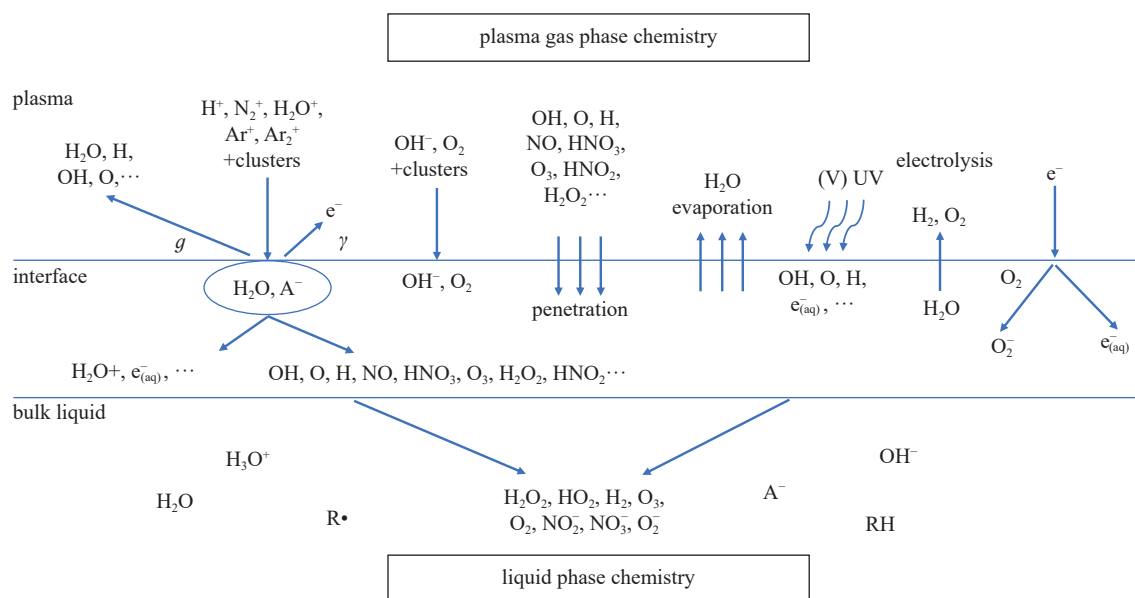


Fig. 1 Schematic diagram of argon/wet air plasma active substance transmission in gas, liquid and their interfaces

图1 氩气/湿空气等离子体活性物质在气、液及其界面传输示意图

随着谱学技术的发展和深入研究,国内外开发了系列微流控等离子体活性物质的检测方法。目前主流的为光学发射光谱(OES)和双光子吸收激光诱导荧光光谱(TALIF)两类^[17]。在检测过程中,OES通过等离子体发射光谱检测亚稳态或激发态物种,并实现对气体温度的诊断。如,Es-sebbar等^[18]定义了 N_2 微波放电后产生的近余辉、粉色余辉和晚余辉三个区域并通过OES检测了其中的高能物质。Bornholdt等^[19]采用OES对大气压等离子体射流进行诊断,显示氩、氧和 OH 谱线的最大值位于等离子体射流喷嘴处,而 N_2 强度在距喷嘴9 mm处达到最大值。由于低成本、高检测效率、非侵入性等优点,OES技术实现了原位无干扰检测等离子体激发态物质。尤其是迅速捕捉

反应产生过程中较易发生猝灭的亚稳态物质的能力,对于反应机理的研究具有重要意义。然而,各种活性粒子在等离子体附近的空间内均有不同的密度分布且处于视距综合的状态,这导致了OES技术无法得到等离子体中相关物种的准确数值,如绝对基态物种密度、粒子速度等。

随着粒子密度的增加,物质从激发态跃迁至基态的辐射传输也越发困难,部分辐射甚至会被等离子体中未被检测的其他物质所吸收。这将增加光谱检测结果的不稳定性,而TALIF技术解决了这样的问题^[20]。在TALIF光谱中,基态物质通过同时吸收两个紫外光光子而被激发至更高的状态,然后通过分析回到低态的荧光辐射反馈基态粒子信息。与激光诱导荧光(LIF)光谱相比,这在一定程度上降低了检测效率与灵敏度^[21]。作为OES的互补技术,TALIF弥补了OES技术无法检测基态物质的缺点,可检测低至 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 范围内基态原子、小分子和自由基等物质的绝对密度^[22],且能鉴定等离子体中粒子传输途径和反应路径^[23]。Knake等^[24]使用TALIF法研究了微流控等离子体流出物中原子氧的密度分布以及氧气掺杂量对产物的影响,测得高达 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的绝对原子氧密度。Schröder等^[25]通过提高氦气流中氧气占比,进一步扩大了原子氧密度的检测范围,并将其运用于金靶材的表面局部化处理。Li等^[26]尝试将分子束质谱(MBMS)技术与TALIF技术相结合用于检测He/O₂混合比例对原子氧浓度的影响,发现O₂含量在1.75%时达到峰值 $4.26 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

通常一种诊断方式只能诊断一个或多个等离子体参数,而想要完整地表征等离子体中的目标粒子则需要多种诊断方法的支持。因此,近年来不少具有指向性的光谱与非光谱方法也被开发并用来检测与模拟特定环境下微流控等离子体活性物种,如,Tresp等^[27]使用电子顺磁共振光谱(EPR)检测到了超氧阴离子(O₂⁻);Benedikt等^[28]使用腔衰荡光谱技术(CRDS)与分子束质谱法(MBMS)检测出密度为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的OH自由基;Vass等^[29]使用粒子模拟(PIC)/蒙特卡罗碰撞(MCC)法模拟追踪到了N₂⁺离子;Preissing等^[30]使用LIF光谱分别在空气和He/合成空气等离子体中测量了 $3.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的最大NO密度等。表1列出了微流控等离子体常见的活性物种、检测方法和生成机理。

表1 微流控等离子体中常见的活性物种、检测方法和生成机理

Table 1 Typical reactive species, analytical methods, and formation mechanisms in microfluidic plasma

type	condition	detection method	detection mechanism	references
H	He/H ₂ O _(g)	EPR spin trapping with isotopes	H ₂ O+e ⁺ →OH+H+e	[31]
OH	He/H ₂ O _(g)	MBMS/CRDRS phenol probe method	H+HO ₂ →OH+OH O+H ₂ O→2OH e ⁻ +H ₂ O→e ⁻ +OH+H	[28] [31]
O	He/O ₂	OES/TALIF MBMS/TALIF	e+O ₂ →O [*] ₂ +e O [*] +O ₂ →O [*] +O	[32] [33]
N	He/O ₂	OES/TALIF	N ₂ +e→N ⁺ +N+2e	[34]
N ₂ ⁺	He/N ₂	PIC/MCC	e ⁻ +He→e ⁻ +e ⁻ +He ⁺ e ⁻ +N ₂ →e ⁻ +e ⁻ +N ₂ ⁺	[29]
O ₃	He/O ₂	OES/TALIF	O+O ₂ +He→O ₃ +He	[35]
O ⁺	He/O ₂	OES/TALIF	e+O ₂ →O ⁺ +O+2e	[36]
O*	He/O ₂	IR	e+O ₂ →O [*] ₂ +e O [*] ₂ +O ₃ →2O ₂ +O [*]	[37]
NO	He/O ₂ /N ₂	LIF	N+O ₂ →NO+O N ₂ +O→NO+N	[30]
H ₂ O ₂	He/O ₂	EPR isotope notation	e ⁻ +H ₂ O→e ⁻ +OH+H OH+OH+He→H ₂ O ₂ +He	[38]

2 典型的微流控等离子体反应器

目前,国内外开发了系列微流控等离子体反应器。依据反应体系可分为气相微流控等离子体、液相微流控等离子体、多相接触微流控等离子体;依据电源类型可分为直流放电、交流放电、射频放电、脉冲放电等^[39]。本文根据等离子体放电的空间结构将微流控等离子体反应器分为限域式、喷枪式和阵列式三类,其中的各类等离子体装置均有不同的特点及优势。

2.1 限域式微流控等离子体

由于放电过程的复杂性,目前对于等离子体放电过程的基本原理仍知之甚少。开发更加适配于各项等离子体

诊断技术的反应器结构依然是常压下低温等离子体的研究热点。对此,一系列具有较长的气相传输通道以及小尺寸流出界面的限域式微流控等离子体反应器被开发,并用以研究等离子体放电体积内的放电动力学、粒子成分和能量传输机制。限域式微流控等离子体的典型特征是等离子体放电被限制在微反应器内部,当气液两相接触时,活性流出物在液体表面缓慢扩散以提供充分的接触界面进行反应。气相传输通道可控制流出速度,进一步控制液相中储存的粒子的密度。此外,其封闭式结构可有效控制等离子体与不同介质间的接触,进而控制 ROS 和 RNS 的生成。该类反应器结构简单、拆装方便、气体组分可调,非常适合于等离子体模型的建立。此外,由于活性粒子可通过通道精准输送至指定区域,该类反应器在生物领域也有很好的应用前景。

图 2(a)展示了一种常见的限域式结构,由两个金属电极和两块石英组成^[40]。电极分别接地和射频电源,石英发挥介质阻挡作用。两石英间距几十 μm 至 1 mm,中间为工作气体(He, O_2)通道。电源和电极接通后,在石英板间产生等离子体放电。尽管较低的放电功率使该反应器具有高稳定性,掺杂式的流出物以及部分外界接触面积仍可能导致大量副产物的生成。为了更好地区分等离子体流出物中的光子与粒子在生物及材料表面的作用方式,同时也为进一步减少空气干扰和控制 RNS 的生成, Schneider 等^[41]在上述反应器基础上设计氧分支(图 2(b))与主通道形成 X 型交叉结构,通过气流夹带方式将等离子体的 ROS 从体系中引出。Edengeiser 等^[42]利用 X 型射流研究了等离子体组分对 DNA 的影响,结果表明光子主要修饰 dG₁₈ 碱基,活性粒子主要修饰 DNA 的骨架结构,而两者

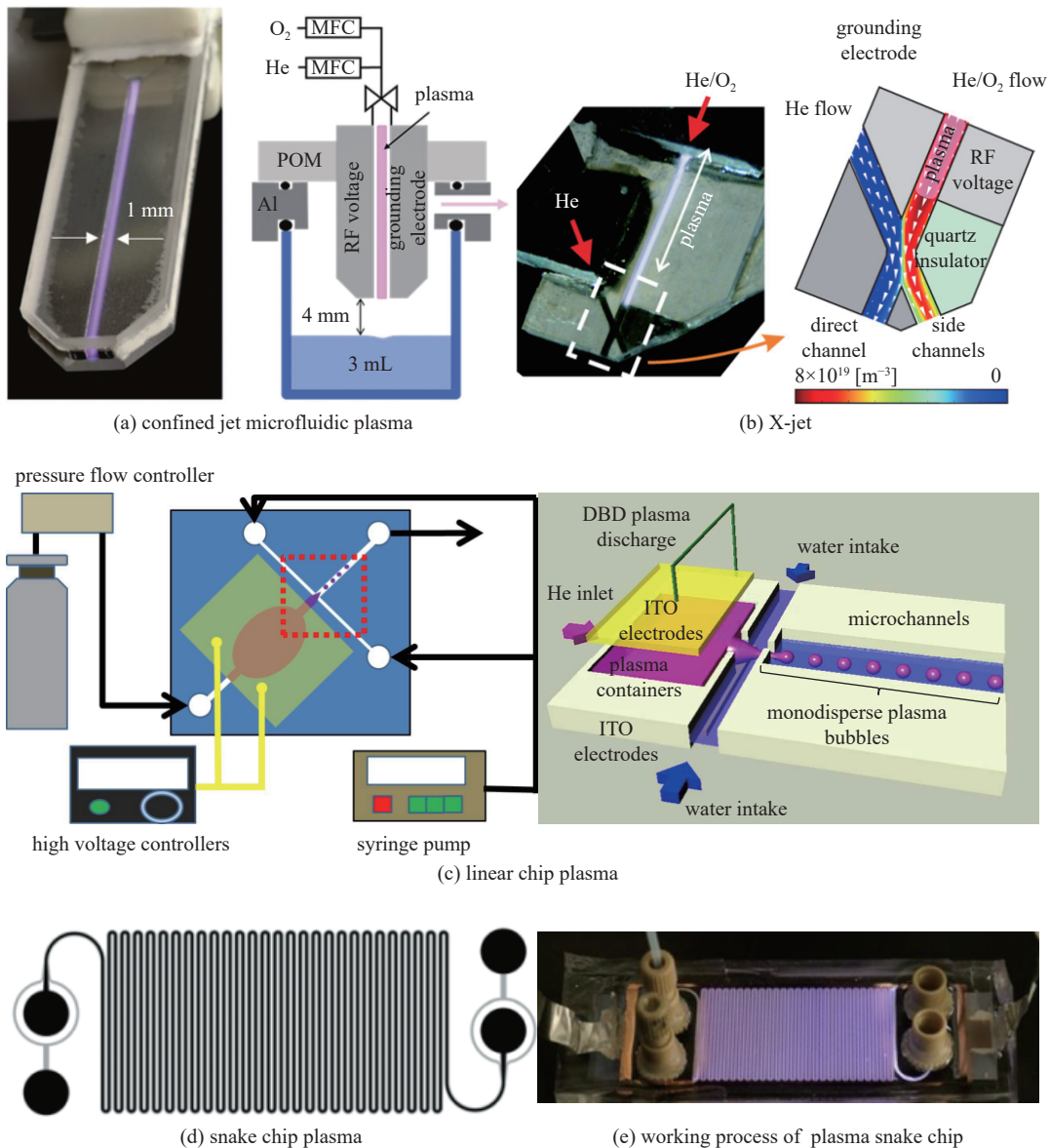


Fig. 2 Schematic diagram of confined microfluidic plasma

图 2 限域式微流控等离子体结构示意图

结合会发生协同效应导致偶对碱基(cNB)带完全消失。Lackmann 等^[43]用相同反应器对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌细胞进行灭活,结果显示光子和活性粒子会使细菌的DNA单链和双链断裂以及诱导不同类型的核苷酸特异性改变,并使RNA单链断裂或因刻蚀而破损。

随着精密加工技术的发展,芯片等离子体作为一种能够提供均匀等离子体放电的新型反应器结构受到了广泛的关注。该类反应器通常以DBD(介质阻挡放电)产生等离子体,通过流动的液相介质携带等离子体气泡在通道内定向流动,在此过程中,粒子会通过两相界面进行传输并与液相发生反应以获得目标产物。芯片等离子体通常以玻璃、石英、亚克力、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚二甲基硅氧烷等为材质,利用刻蚀、光刻等技术在反应器内部加工微通道。同时,在反应器上组装电极和管路连接件,并与各式电源和流体相连,组成芯片式等离子体反应系统。该结构有许多优势,如集成度高、占地面积小、能耗少、传质传热效率高、反应过程可视等。此外,管路中等离子体与液相介质的充分接触有效增加了放电的化学反应性和两相界面物质的输运效率。这些优势使芯片等离子体成为微化工和等离子体领域的研究前沿^[44]。

Yamanishi 等^[45]研究了芯片等离子体反应器的放电方式和流体流动方式。反应器结构如图2(c)所示,在玻璃芯片外镀上氧化锡涂层作为电极,玻璃芯片内刻蚀T型管路(宽度为200 μm、深度为100 μm)作为流体通道。当氮气和水通入反应器后,接通电源能在芯片内稳定产生尺寸均一的等离子体气泡。直线型通道的芯片等离子体反应器的缺点在于所产生的等离子体气泡尺寸较大,导致通道内同时存在的气泡数量减少,且传输速度较低。对此,Wengler 等^[46]设计了以气液两相平行微流为特征的蛇形通道的芯片等离子体(图2(d)),并探究环己烷等简单脂肪烃与ROS的反应。该装置通过溅射技术将金掺杂的ITO沉积在150 μm厚的D263M型玻璃片上作为电极。两块玻璃片之间的传输通道可划分为两种类型的子通道:一种专用于气体流动;另一个专门用于液体流动。弯曲的通道总长为1 m,总体积为35 μL,其中液相通道体积为10 μL,气相通道体积为25 μL。实验结果显示,环己烷经ROS催化反应后生成了三种类似数量的主要产物:环己醇、环己酮和环己基过氧化氢,以及一种次级产物:环己烯。Abdelnour 等^[47]采用了类似结构的芯片等离子体(图2(e))尝试了等离子体辅助酯基结合氨基直接进行哌啉的酰基化反应,实验结果显示,在n-乙酰哌啉中获得最佳收率的最佳条件为:25 kV, 2 kHz, 30 °C, 50 s 停留时间和0.1 mol·L⁻¹胺浓度的乙酸t-丁酯。

在等离子体反应过程中,液相在参与反应的同时也是活性物质的“储存库”,而限域式微流控等离子体提供了充分的气液传输界面,在产生大量活性粒子的同时防止其在溶液中快速猝灭。在今后的研究中,限域式射流等离子体反应器的研究也会更加倾向于控制不同活性粒子的生成比例并运用于各种液相介质的处理中,以便探究反应过程的机理,并运用于生物化学、表面处理、水处理等领域中。

2.2 喷枪式微流控等离子体

喷枪式微流控等离子体是一种由高频电源驱动的特殊等离子体,是在通道外形成的约1 cm长的等离子体束流。微流控等离子体射流的分类有多种,其中根据反应器的几何构型可以分为无介质电极射流、DBD射流、类DBD射流以及单电极射流(图3(a)中列出了六种反应器结构:1,2-无介质电极射流,3-DBD射流,4-类DBD射流,5,6-单电极射流^[48])。微流控等离子体射流能够精确地将活性物质输送至待处理的表面,根据等离子体所处环境形成不同成分化学区,图3(b)显示了大气压下微流控等离子体射流中不同区域可能存在的活性物质及其传递和反应过程^[49]。Walsh 等^[50]利用图3(c)中所示的无介质电极射流装置研究了等离子体放电过程中出现的子弹、混沌和连续三种工作模式。该装置由一个长5 cm、内径2 mm、外径3 mm的石英管组成。一个1 cm的金属电极紧紧地缠绕在石英管周围,距离管喷嘴1 cm。在喷嘴下方1.5 cm处放置接地金属电极,该电极可以是电介质涂层材料,也可以是裸露的金属电极。随着输入功率的增加,气体放电水平得到提高,混沌模式、粒子团模式、连续模式依次出现,并呈周期性变化。

不同于限域式微流控等离子体在低功率下产生的活性流出物,喷枪式微流控等离子体以较高的频率在单位时间内生成高密度的活性物质,可通过移动装置的方式作用于局部区域内小而复杂的几何图形。该反应器生成的等离子体喷流在提高效率的同时依然保持原有的微尺度的优势。相较于限域式微流控等离子体,喷枪式微流控等离子体的电源的选择变得更加灵活,而不再仅仅局限于射频。然而,暴露在环境中的等离子体射流会导致产生较多活性副产物。对此,喷枪式微流控等离子体射流装置的改进方向之一是在喷流的外围笼罩一层介质以达到减少环境干扰,控制活性物质浓度的目的。近年有关此方向的研究如, Li 等^[51]利用如图3(d)所示的等离子体发生装置对等离子体射流的温度及射流区域内带电粒子的浓度进行研究。该装置在射流周围安装了一个透明的圆柱形塑料

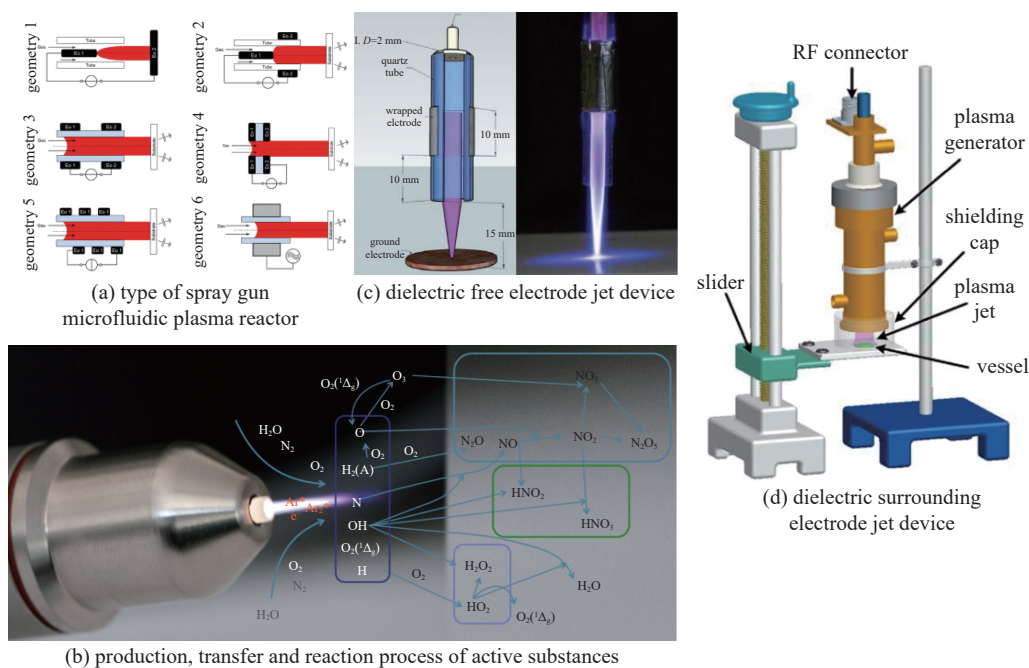


Fig. 3 Schematic diagram of spray gun microfluidic plasma reactor

图3 喷枪式微流控等离子体反应器示意图

帽,且在反应器上安装了可上下移动的平台以调整喷嘴出口和收集容器之间的距离。Reuter等^[52]在等离子体喷嘴周围笼罩了一层氧气或氮气气幕,OES结果显示,活性物质的种类得到了明显的减少。此外,发展精密移动式的喷流装置也是该装置的另一个可能的改进方向,能够实现调整喷流长度、改变接触面积以及定向处理的功能。

2.3 微流控等离子体阵列

射流式微流控等离子体已被证实了其在微尺度应用中的卓越性能,而如何进一步提高反应效率,并将微流控等离子体在微尺度下的优势应用于大面积处理成为了该领域的重点研究方向之一。因此有研究提出将多个等离子体射流排列成一维^[53]或二维^[54]的微反应器阵列,这使得大面积的沉积薄膜或表面改性且实现在工业中的应用与生产成为可能(如图4(a)所示^[55])。

Kim等^[56]使用由16个钨针电极、聚四氟乙烯管、石英管(内径3 mm,外径5 mm)和铅笔形喷嘴(出口内径1 mm)组成如图4(b)所示等离子体阵列用以研究其电学与光学特性。阵列的接地铜电极厚2 mm,喷嘴与接地电极的距离为4 mm,两个相邻射流之间的距离为5.5 mm。该研究观察到射流阵列中主“等离子体子弹”和亚“等离子体子弹”的形成。首尾两管等离子体具有更大的“等离子体子弹”体积、更快的传播速度以及更强的光学强度。为了研究等离子体阵列内射流间的相互作用,Jae等^[57]以石英玻璃管组成如图4(c)所示密集排列的二维蜂窝状等离子体阵列装置,并在距玻璃管端部10 mm处放置ITO镀膜玻璃。该阵列中的每个石英管具有1 mm的内径长度和2 mm的外径长度,相邻石英管间距为2.4 mm。管内电极为放置在距离管端10 mm处的6 mm宽的铜带,镀膜玻璃板作为接地电极。该研究发现七管等离子体射流阵列的中心等离子体射流的光学强度是外围等离子体射流的4倍。而当单管射流数量增加至19时,光学强度提升至5倍。与单一喷射相比,阵列提供了更均匀的表面修饰覆盖,以及达到相同效果时更小的单一射流功率。

目前微流控等离子体阵列具有两种作用形式,一维均匀放电或二维耦合中心增强。不同间距的阵列会导致单管间不同的作用方式。当间距较远时(如一维阵列),静电斥力的存在会导致单管射流间彼此相互干扰,致使处于不平衡态的外围等离子体羽流发生倾斜;当间距较近时(如蜂窝状阵列),距离过近的射流会因为粒子间的电耦合作用而向中心聚集,形成一个强耦合的库伦系统^[58]。此外,电压以及气体流量的变化同样会影响等离子体羽流的产生形式。在一定范围内,提高电压可以导致“等离子体子弹”更高的光学强度,提高气体流量更有利于在近距离阵列中产生彼此平行的笔直单一射流。因此,想要形成稳定、可控、均匀的射流需要对单管间距、电压以及气体流量进行精密的控制^[59]。

除了应用于大面积表面处理之外,在液相中完全浸没或半浸没的等离子体阵列同样具有杰出表现。Zhang等^[60]将36个等离子体单元装在70 mm玻璃杯组装成如图4(d)所示的二维阵列用于研究等离子体种类对核糖核苷溶液

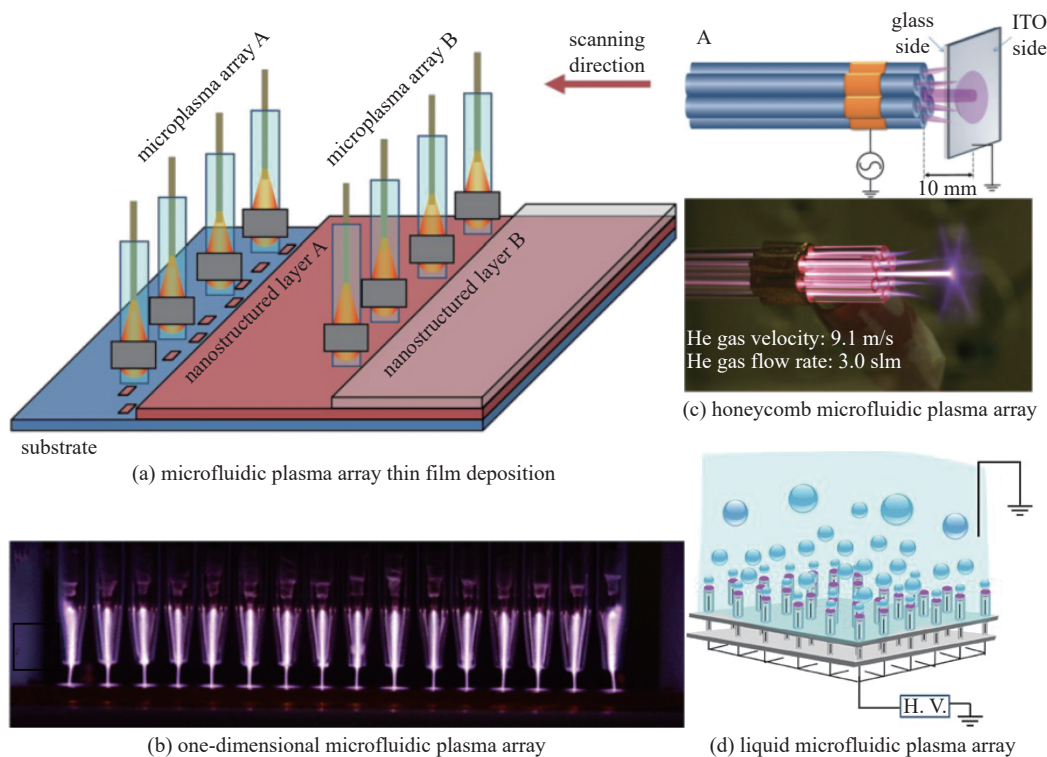


Fig. 4 Schematic diagram of microfluidic plasma array

图4 微流控等离子体阵列示意图

产物的影响,该阵列中的每个单元由内电极、石英套和外石英管组成。外部石英管和内部石英管之间的距离约为80 mm,气体从下方通入管中,在样品水溶液中产生等离子体,实验结果表明,Ar和N₂等离子体处理可将DA分子分解为腺嘌呤、大腺嘌呤和脱氧核糖,而经空气和O₂等离子体处理后能够产生羟基腺嘌呤与羟基脱氧腺苷两种新物质。与暴露在大气中的射流阵列相比,用于液相处理的等离子体阵列能够直接将产生的活性物种输送至周围溶液参与反应,减少了射流间的影响以及空气的干扰,控制因素少且更稳定。

由于等离子体阵列的卓越性能,微流控等离子体阵列的开发也在朝着进一步扩大阵列规模的方向发展。同时,寻找提高单管射流的稳定性的一维反应器结构以及增强中心射流的二维反应器结构也是微流控等离子体阵列的发展方向之一。这将使微流控等离子体阵列不再局限于光滑表面的样品处理,而是能够实现有效地将活性等离子体物种输送到复杂的三维样品中,甚至直接在其表面生产^[61]。

3 微流控等离子体技术的应用领域

微流控等离子体具有微尺度、非平衡状态、自组装现象等优势,利用微流控等离子体进行材料合成、表面改性、污水处理与细菌处理逐渐成为研究的热点。本节将详细介绍微流控等离子体在五个突出领域的发展现状。

3.1 表面处理

表面微流控系统是一种具有亲水/疏水的微通道网络的分析设备,能够实现流体处理以及定量分析功能^[62]。在表面微流控系统中输送的液滴具有高比表面积、短扩散长度和微反应尺寸的特点,这使得生化实验中高通量筛选、大规模生化合成、高效并行反应等应用成为可能^[63]。然而,在以往的研究中,即使是常规的纸基微流控系统也需要一系列加工工艺^[64]。相比之下,微流控等离子体射流制备表面微流控系统能够极大地简化制备流程。该方法通过将水分子从空气带到等离子体中,在更大范围内生成更多的OH自由基以改变表面润湿性。因此,利用微流控等离子体射流增加材料局部润湿性进一步制备表面微流控系统成为了微流控等离子体在表面处理领域中的典型应用之一。通过控制等离子体喷射速度,微通道的宽度可低至几十微米。

Wu等^[65]制备出四种不同图案的开放式微流控芯片(如图5(a)所示),并探究液体在润湿性图案表面的定向传输能力。所采用的等离子体装置射流与样品之间的距离为15 mm,体系内通入40 L·min⁻¹清洁干燥空气作为主要气体,六甲基二硅氧烷(hexamethyldisiloxane, HMDSO)和丙烯酸(acrylic acid, AAc)作为前驱体,以涂层的形式沉积于玻璃板表面从而制备开放式微流控芯片,并通过倾斜角度判断微流控芯片的表面亲水性。结果显示,倾角在

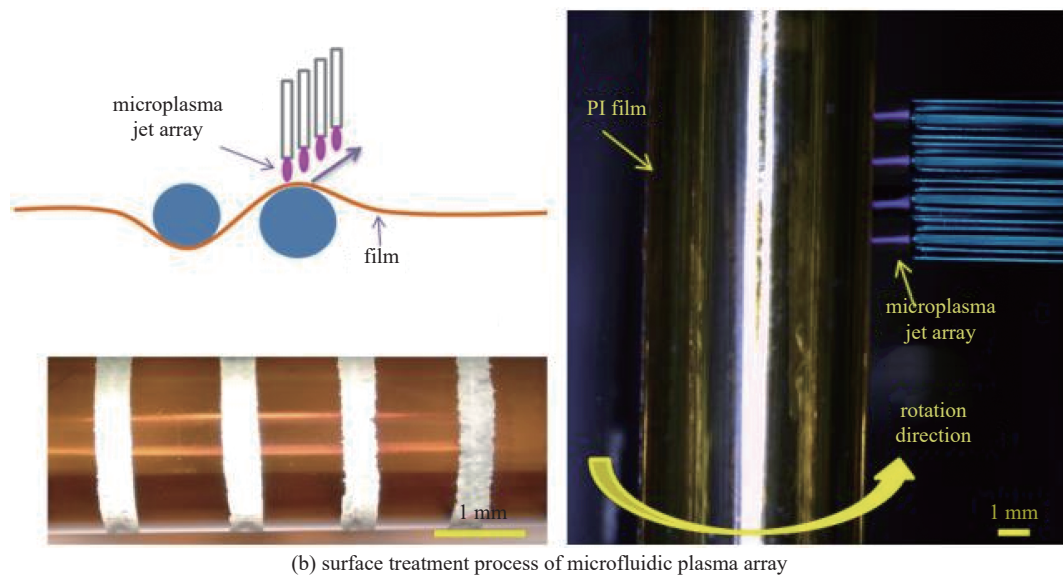
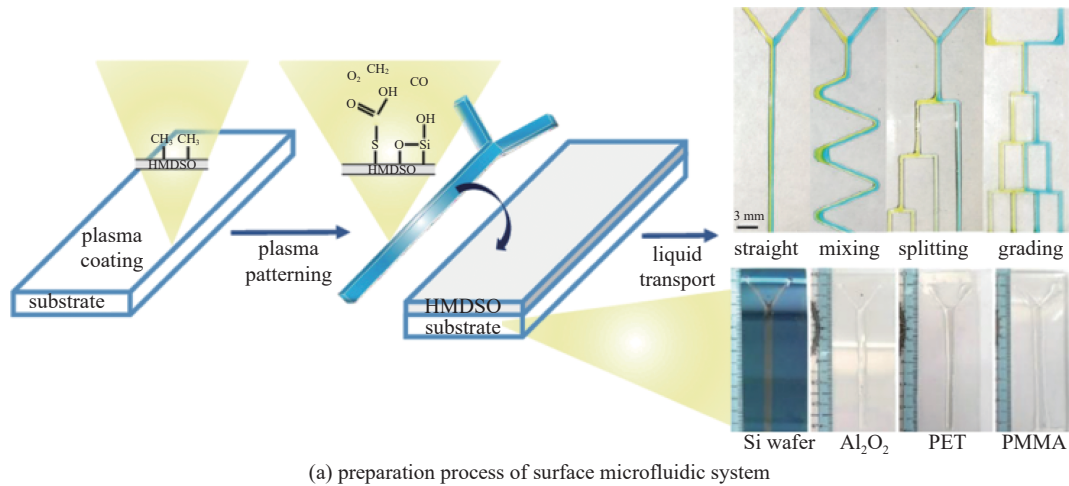


Fig. 5 Typical example of microfluidic plasma surface modification

图 5 微流控等离子体表面改性典例

30°时该装置允许液体的不同区域进行反应；即使倾角达到 70°时，各级通道依然保持相应功能。Peng 等^[66]通过控制等离子体射流流速在聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 表面上制造出无壁通道，结果表明，射流流速越高，PDMS 表面润湿性越好，越有利于微通道的形成，这种润湿性的改善很可能是由于 OH 自由基。Yu 等^[67]证实了这种方法的可行性，提出了表面改性程度与处理次数呈线性关系的机制。微流控芯片的制作方式可以运用于多种材料，如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate, PMMA) 和硅晶片等。相较于传统的微流控芯片制造，这种方法避免了芯片键合，简化了制作工艺，能够精确控制通道尺寸。由于等离子体射流制备的微流控芯片具有低成本、开发便捷的特点，这种微流控芯片在生物医学应用中显示出巨大的潜力。

由于单一射流的处理面积有限，为了提高等离子体处理的效率，Wang 等^[68]采用微流控等离子体阵列以四个等离子体射流在圆柱形水解聚酰亚胺 (polyimide, PI) 薄膜上进行均匀处理，生成多个导电银图案 (如图 5(b) 所示)。Liu 等^[69]构建了一个由七个等离子射流单元组成的二维蜂窝结构的等离子体阵列对 PMMA 进行表面疏水改性，并将 PMMA 表面疏水性的提高归因于聚合的 Si—O—Si 疏水薄膜。Kim 等^[70]尝试采用不同单元数量的等离子体阵列并探究其对 PET 板亲水改性的效果，结果显示，只有在三个阵列射流的情况下，才会产生强烈的类辉光等离子体，此时 PET 板的亲水改性效果最好。

微流控等离子体在表面改性领域正朝着更加精细化的方向发展，经处理的微流控系统通道宽度有可能达到几微米。这可以通过精密加工技术来缩小反应器的喷嘴尺寸或通过额外的辅助仪器来实现。此外，在微流控等离子体外围添加磁场以增加等离子体的电子密度似乎也是一种可行的方法。

3.2 纳米材料制备

纳米粒子由于其尺寸小、比表面积大的特点展现出独特的物理、化学和生物学性质,在催化^[71-72]、半导体^[73]、传感^[74]、生物医学^[75]等领域得到广泛的运用。利用等离子体进行纳米材料合成具有简单、连续、清洁、高效等优点。由于高密度活性物质的存在,等离子体可以显著加快反应速率^[76]。微流控等离子体可以采用固体、液体或气体为前驱体,将材料从原子堆积至纳米颗粒。相较于传统的还原剂或氧化剂合成方法,其优势在于反应过程安全无毒且无残留物。

微流控等离子体合成纳米材料已经得到了广泛的发展,包括碳^[77]、硅^[78-79]、金属及其合金^[80-81]等纳米材料均被制备出来,其主要的合成方式集中在喷枪式微流控等离子体领域。如 Mahmoudabadi 等^[82]采用微流控等离子体射流辅助电化学法在水溶液中制备了用于染料敏化太阳能电池的 CuO/TiO₂ 纳米复合材料。Li 等^[83]制备出负载纳米金的 SERS 基板并检测到了 10⁻¹¹ mol·L⁻¹ 亚甲基蓝(methylene blue, MB)分子。Saito 等^[84]使用六甲基二硅氮烷(hexamethyldisilazane, HMDSN)和六甲基二硅醚(hexamethyldisilane, HMDSO)合成出包括棉状、不规则状、颗粒状、串状和扁平薄膜状在内的五种 SiO_x 纳米材料。

除了气相等离子体合成纳米材料之外,近年来芯片式微流控等离子体也实现一些纳米材料的成功合成。如, Oshima 等^[85]使用如图 6(a)所示的微流控芯片合成了类金刚石纳米材料,该方法同样可用于合成长度类似壬烷的类金刚烷材料,其优点是可以通过调整电极的长度来控制合成过程中的电流和反应物停留时间。Li 等^[86]加入柠檬酸作为稳定剂,使用微流控等离子体芯片(图 6(b))制备出金纳米颗粒,这种柠檬酸盐包覆的金纳米粒子主要呈球形,纳米材料的大小和形状的统一性得到明显改善。Lin 等^[87]合成出 Ag-Au 双金属纳米颗粒,其装置与合成机理如图 6(c)所示,等离子体在通道内以射流的形式与液体前驱体进行反应,从而连续产生目标产物,这种方法同样适用于其他多金属纳米颗粒。综上所述,相较于传统的化学方法,微流控等离子体合成纳米材料的突出优势在于合成出的纳米粒子尺寸均一,团聚几率小,且合成效率高。微流控等离子体将更多地应用于合成横向尺寸在 1~100 nm 范围内的线、带、棒和管状等高质量纳米材料。通过改变微流控等离子体参数控制合成的纳米材料的形态,进一步导致性能的改善是未来研究的一个重要方面。

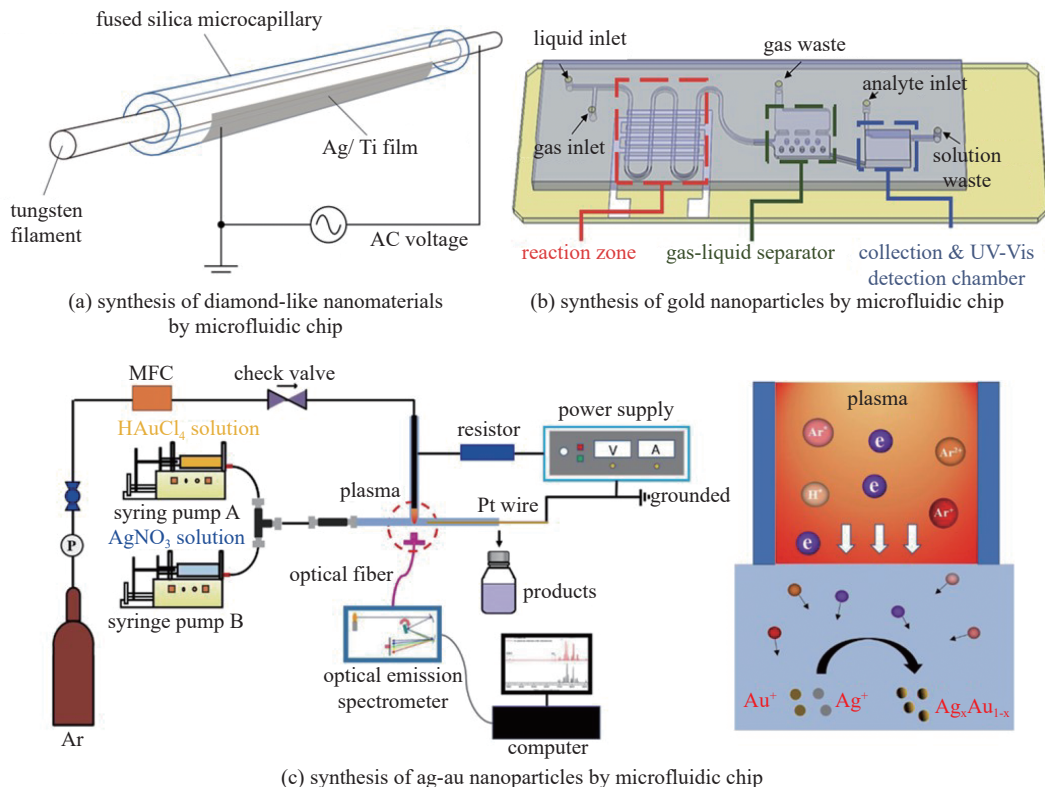


Fig. 6 Typical example of nanomaterials prepared by microfluidic plasma

图 6 微流控等离子体制备纳米材料典例

3.3 薄膜沉积

微流控等离子体薄膜沉积是一种连续的沉积过程,可以不断产生活性物质从而实现均匀沉积的效果。目前,

包括金属氧化物薄膜、硅基薄膜、有机薄膜、金属有机复合薄膜等都被制备出来。这种能够在任何类型的衬底上形成功能性涂层的能力使其成为生物医学、工业催化应用中的一项有吸引力的技术。氧化硅是目前等离子体薄膜沉积技术中研究较多、应用较为广泛的材料,可用作聚合物的防刮涂层或用作包装工业中防腐、防渗透屏障^[88]。如, Benedikt 等^[89]先后利用喷枪式与限域式微流控等离子体射流沉积了 SiO_x 薄膜。Reuter 等^[88]进一步研究了 SiO_x 膜中碳含量与 HMDSO 和 O_2 流量的关系,表明薄膜中碳含量会随着 O_2 掺杂量的增加而降低,并且主要的碳损失是由等离子体中氧活性组分对薄膜持续刻蚀造成的。相比于通道外微流控等离子体薄膜沉积技术,通道内微流控等离子体薄膜沉积发展不够迅速,仍主要集中于硅基薄膜,未来有望在其它薄膜沉积物中得到进一步发展。此外,考虑到大面积薄膜沉积的需求,发展可移动式等离子体射流阵列薄膜沉积技术具有潜在的应用前景。

3.4 水处理工艺

传统的水处理工艺,如过滤或混凝消毒,不仅无法有效地去除水源中的持久性污染物与细菌,还可能会造成生物膜的持续堆积。近年来,有研究尝试使用微流控等离子体来改善水质、去除细菌。微流控技术可以最大限度地增加等离子体-液体界面面积,将不同类别的等离子体生成物种与特定的生物膜相匹配,从而降低水中致病菌的活性,达到精确去除的目的。Laila^[90]使用蛇形通道 DBD 等离子体-微泡反应器去除水中大肠杆菌和铜绿假单胞菌类生物污染物,结果显示,两种细菌在等离子体区域停留 5 s 后,均达到完全灭活(每 mL 可处理的最大菌落数达到了 108)。Sun 等^[91]使用 9×9 的微流控等离子体阵列证实了羟基自由基(OH)、单线态氧($^1\text{O}_2$)、过氧化氢(H_2O_2)和臭氧(O_3)等物种与生物膜的破坏和细菌病原体的灭活有关。此外,将微流控等离子体阵列安装在商业或住宅的供水管道系统中似乎是一个可行的想法,能够有效减缓饮用水或工业水管网中生物膜的生长。

3.5 生物医学

等离子体医学作为一门新兴的交叉学科受到越来越多的关注,特别是等离子体射流在创伤愈合、皮肤病变和癌症治疗方面的应用。在实践中,医用等离子体源通常在开放的环境中产生等离子体,这种环境下的生物体表面通常处于潮湿状态或被液体层(如组织液)覆盖。气态等离子体中的电子、离子、激发粒子和反应物种会与液体反应,在水相中形成反应物,进一步传输至生物体并发生作用,引发各种生物反应,这是等离子体在生物医学应用中基本的工作原理^[92],图 7(a)展示了这一过程。然而,当气流量高达 $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,常规的等离子体射流会干燥体外和体内细胞周围的环境,导致细胞死亡^[93]。微流控等离子体是一种可以用于生物医学的等离子体源,由于气流速率在 $0.25 \sim 1.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 之内,可以长时间应用于人体皮肤而不会造成任何损伤,且在短时间内实现微生物的快速灭活(如图 7(b)所示^[94-95])。Neretti 等^[96]尝试使用等离子体治疗传染性角膜炎,观察到了对细菌和真菌的显著消毒效果,并且经等离子体处理后的皮肤并未出现 DNA 损伤,细胞存活率高。Petrović 等^[97]研究了微流控等离子体射流处理负载 MRSA 细菌样品的生物膜,处理效率随着处理时间和等离子体平均功率的增加而增加。微流控等离子体由于其高选择性有希望在生物医学领域得到进一步的开发与应用。

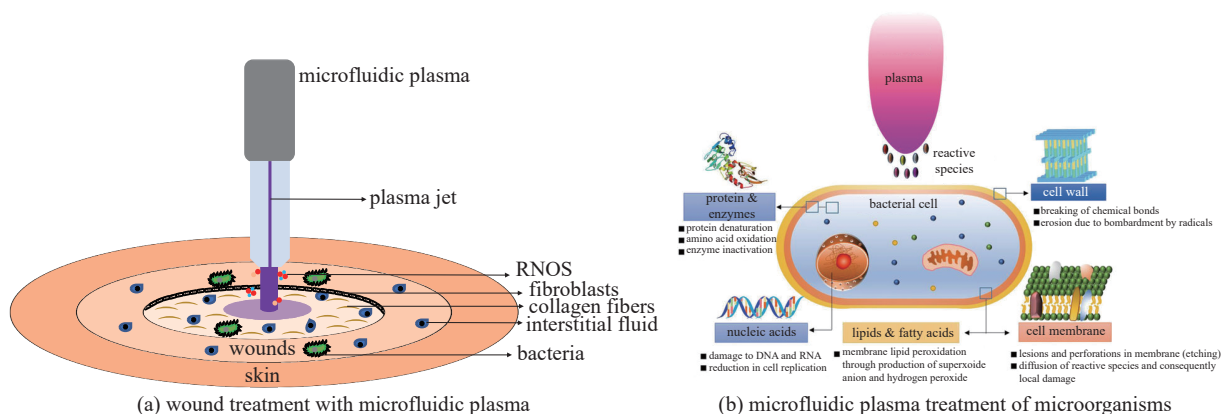


Fig. 7 Typical examples of microfluidic plasma biomedical treatment

图 7 微流控等离子体生物医学处理典例

4 结 论

本文对微流控等离子体的研究进展进行总结,概述微流控等离子体特性及其表征技术,对比分析了几种微流控等离子体反应器的优缺点,并对其在表面改性、薄膜沉积、纳米材料、水处理工艺及生物医学领域应用进行详

细分析。与常规的等离子体装置相比,微流控等离子体能够控制两相的接触界面面积、活性物质的停留时间、阵列作用方式(单管增强或均匀处理)、活性物种的生成比例以及等离子体的作用位置。然而,微流控等离子体技术仍然是一个尚在发展的新型技术,亟需解决存在的问题。首先,微流控等离子体中的化学与流体动力学过程尚未明晰,如等离子体气泡移动过程中的粒子传输机制、活性粒子的扩散机制等。其次,微流控等离子体能够实现的理想稳定状态程度有限,能够维持微尺度气态稳定放电的反应器结构仍有待开发。此外,即使阵列式反应器的处理规模仍未能满足工业应用的需求,进一步拓展阵列规模或将阵列与移动放电技术相结合仍是发展的重点方向之一。在未来随着多学科领域的交叉发展,微流控等离子体技术也会不断改进以适应各项应用与诊断技术。

参考文献:

- [1] 马连湘,李庆领,刘炳成,等.过程工业中的节能潜力及节能措施[J].*东莞理工学院学报*,2006,13(4):109-112.(Ma Lianxiang, Li Qingling, Liu Bingcheng, et al. Energy conservation potential and energy-saving measures for process industry[J]. *Journal of Dongguan University of Technology*, 2006, 13(4): 109-112)
- [2] 刘有智.谈过程强化技术促进化学工业转型升级和可持续发展[J].*化工进展*,2018,37(4):1203-1211.(Liu Youzhi. Discussion on process intensification technology to promote the transformation, upgrading and sustainable development of chemical industry[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(4): 1203-1211)
- [3] Ivanov I A, Tikhonov V N, Tikhonov A V. Microwave complex for obtaining low-temperature plasma at atmospheric pressure[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1393: 012042.
- [4] Fox-Lyon N, Knoll A J, Franek J, et al. Determination of Ar metastable atom densities in Ar and Ar/H₂ inductively coupled low-temperature plasmas[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46: 485202.
- [5] Sureshkumar A, Sankar R, Mandal M, et al. Effective bacterial inactivation using low temperature radio frequency plasma[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 396(1/2): 17-22.
- [6] Akhmadeev Y H, Denisov V V, Koval N N, et al. Generation of uniform low-temperature plasma in a pulsed non-self-sustained glow discharge with a large-area hollow cathode[J]. *Plasma Physics Reports*, 2017, 43(1): 67-74.
- [7] Bourke P, Ziuzina D, Han Lu, et al. Microbiological interactions with cold plasma[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2017, 123(2): 308-324.
- [8] 李焯赫,林良良,汪盛,等.微等离子体合成纳米材料的研究进展[J].*高校化学工程学报*,2021,35(4):589-600.(Li Xuanhe, Lin Liangliang, Wang Sheng, et al. Recent progress in the synthesis of nanomaterials by microplasma[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021, 35(4): 589-600)
- [9] Bruggeman P J, Kushner M J, Locke B R, et al. Plasma-liquid interactions: a review and roadmap[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25: 053002.
- [10] Lin Liangliang, Starostin S A, Li Sirui, et al. Synthesis of metallic nanoparticles by microplasma[J]. *Physical Sciences Reviews*, 2018, 3: 20170121.
- [11] 王彦谦,王远洋.微反应器中费托合成的研究进展[J].*化工进展*,2021,40(s2):185-191.(Wang Yanqian, Wang Yuanyang. Research progress of Fischer-Tropsch synthesis in microreactor[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(s2): 185-191)
- [12] 冯俊杰,孙冰,石宁,等.微通道限域空间内的气泡破裂研究进展与展望[J].*化工进展*,2021,40(11):5907-5918.(Feng Junjie, Sun Bing, Shi Ning, et al. Bubble breakup under influence of confined structures in microchannel[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(11): 5907-5918)
- [13] Suryawanshi P L, Gumpfekar S P, Bhanvase B A, et al. A review on microreactors: reactor fabrication, design, and cutting-edge applications[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 189: 431-448.
- [14] Jähnisch K, Hessel V, Löwe H, et al. Chemistry in microstructured reactors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(4): 406-446.
- [15] Borra J P, Jidenko N, Hou Jun, et al. Vaporization of bulk metals into single-digit nanoparticles by non-thermal plasma filaments in atmospheric pressure dielectric barrier discharges[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2015, 79: 109-125.
- [16] 闫婷婷.大气压微等离子体辅助合成纳米颗粒的研究[D].上海:上海交通大学,2017.(Yan Tingting. Atmospheric pressure microplasma synthesis of nanoparticles[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017)
- [17] Schulz-von der Gathen V, Schaper L, Knake N, et al. Spatially resolved diagnostics on a microscale atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41: 194004.
- [18] Es-sebbar E, Benilan Y, Jolly A, et al. Characterization of an N₂ flowing microwave post-discharge by OES spectroscopy and determination of absolute ground-state nitrogen atom densities by TALIF[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42: 135206.
- [19] Bornholdt S, Wolter M, Kersten H. Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition[J]. *The European Physical Journal D*, 2010, 60(3): 653-660.
- [20] Niemi K, Schulz-von der Gathen V, Döbele H F. Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an RF-excited atmospheric pressure plasma jet[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2005, 14(2): 375-386.
- [21] Döbele H F, Mosbach T, Niemi K, et al. Laser-induced fluorescence measurements of absolute atomic densities: concepts and limitations[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2005, 14(2): S31-S41.
- [22] Amorim J, Baravian G, Jolly J. Laser-induced resonance fluorescence as a diagnostic technique in non-thermal equilibrium plasmas[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33(9): R51-R65.
- [23] Boogaarts M G H, Mazouffre S, Brinkman G J, et al. Quantitative two-photon laser-induced fluorescence measurements of atomic hydrogen densities,

- temperatures, and velocities in an expanding thermal plasma[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(1): 73-86.
- [24] Knake N, Reuter S, Niemi K, et al. Absolute atomic oxygen density distributions in the effluent of a microscale atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41: 194006.
- [25] Schröder D, Bahre H, Knake N, et al. Influence of target surfaces on the atomic oxygen distribution in the effluent of a micro-scaled atmospheric pressure plasma jet[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2012, 21: 024007.
- [26] Li Dong, Kong M G, Britun N, et al. Quantitative measurements of ground state atomic oxygen in atmospheric pressure surface micro-discharge array[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50: 215201.
- [27] Tresp H, Hammer M U, Winter J, et al. Quantitative detection of plasma-generated radicals in liquids by electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46: 435401.
- [28] Benedikt J, Schröder D, Schneider S, et al. Absolute OH and O radical densities in effluent of a He/H₂O micro-scaled atmospheric pressure plasma jet[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25: 045013.
- [29] Vass M, Wilczek S, Schulze J, et al. Electron power absorption in micro atmospheric pressure plasma jets driven by tailored voltage waveforms in He/N₂[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2021, 30: 105010.
- [30] Preissing P, Korolov I, Schulze J, et al. Three-dimensional density distributions of NO in the effluent of the COST reference microplasma jet operated in He/N₂/O₂[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2020, 29: 125001.
- [31] Gorbanev Y, Verlackt C C W, Tinnk S, et al. Combining experimental and modelling approaches to study the sources of reactive species induced in water by the COST RF plasma jet[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(4): 2797-2808.
- [32] Waskoenig J, Niemi K, Knake N, et al. Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19: 045018.
- [33] Willems G, Golda J, Ellerweg D, et al. Corrigendum: characterization of the effluent of a He/O₂ micro-scaled atmospheric pressure plasma jet by quantitative molecular beam mass spectrometry (2010 *New J. Phys.* **12** 013021)[J]. *New Journal of Physics*, 2019, 21: 059501.
- [34] Lu Xinpei, Naidis G V, Laroussi M, et al. Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: generation, transport, and biological effects[J]. *Physics Reports*, 2016, 630: 1-84.
- [35] Schulz-von der Gathen V, Buck V, Gans T, et al. Optical diagnostics of micro discharge jets[J]. *Contributions to Plasma Physics*, 2007, 47(7): 510-519.
- [36] Maletić D, Puač N, Lazović S, et al. Detection of atomic oxygen and nitrogen created in a radio-frequency-driven micro-scale atmospheric pressure plasma jet using mass spectrometry[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2012, 54: 124046.
- [37] Sousa J S, Niemi K, Cox L J, et al. Cold atmospheric pressure plasma jets as sources of singlet delta oxygen for biomedical applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 123302.
- [38] Khlyustova A, Labay C, Machala Z, et al. Important parameters in plasma jets for the production of RONS in liquids for plasma medicine: a brief review[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2019, 13(2): 238-252.
- [39] 芮立晨, 庞子宁, 李焯赫, 等. 液相等离子体及其在纳米材料制备中的应用[J]. *强激光与粒子束*, 2022, 34: 069001. (Rui Lichen, Pang Zining, Li Xuanhe, et al. Liquid plasmas and their applications in nanomaterial synthesis[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2022, 34: 069001)
- [40] Benedikt J, Hefny M M, Shaw A, et al. The fate of plasma-generated oxygen atoms in aqueous solutions: non-equilibrium atmospheric pressure plasmas as an efficient source of atomic O_(aq)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 12037-12042.
- [41] Schneider S, Lackmann J W, Narberhaus F, et al. Separation of VUV/UV photons and reactive particles in the effluent of a He/O₂ atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44: 295201.
- [42] Edengeiser E, Lackmann J W, Bründermann E, et al. Synergistic effects of atmospheric pressure plasma-emitted components on DNA oligomers: a Raman spectroscopic study[J]. *Journal of Biophotonics*, 2015, 8(11/12): 918-924.
- [43] Lackmann J W, Schneider S, Narberhaus F, et al. Characterization of bacterial and bio-macromolecule damage by (V)UV and particle channels of X-microscale atmospheric pressure plasma jet(X-μAPPJ)[J]. 2011, 27: 87-88.
- [44] Lin Liangliang, Pho H Q, Zong Lu, et al. Microfluidic plasmas: novel technique for chemistry and chemical engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129355.
- [45] Yamanishi Y, Sameshima S, Kuriki H, et al. Transportation of mono-dispersed micro-plasma bubble in microfluidic chip under atmospheric pressure[C]//*Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*. 2013: 1795-1798.
- [46] Wengler J, Ognier S, Zhang Mengxue, et al. Microfluidic chips for plasma flow chemistry: application to controlled oxidative processes[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2018, 3(6): 930-941.
- [47] Abedelnour E, Ognier S, Zhang Mengxue, et al. Plasma flow chemistry for direct N-acylation of amines by esters[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(52): 7281-7284.
- [48] Winter J, Brandenburg R, Weltmann K D. Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015, 24: 064001.
- [49] Reuter S, von Woedtke T, Weltmann K D. The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51: 233001.
- [50] Walsh J L, Iza F, Janson N B, et al. Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43: 075201.

- [51] Li Guo, Li Heping, Wang Liyan, et al. Genetic effects of radio-frequency, atmospheric-pressure glow discharges with helium[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 221504.
- [52] Reuter S, Tresp H, Wende K, et al. From RONS to ROS: tailoring plasma jet treatment of skin cells[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2012, 40(11): 2986-2993.
- [53] Chen Guangliang, Zheng Xu, Lü Guohua, et al. Fabricating a reactive surface on the fibroin film by a room-temperature plasma jet array for biomolecule immobilization[J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21: 105201.
- [54] Kedroňová E, Zajíčková L, Hegemann D, et al. Plasma enhanced CVD of organosilicon thin films on electrospun polymer nanofibers[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12(11): 1231-1243.
- [55] Mariotti D, Sankaran R M. Microplasmas for nanomaterials synthesis[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43: 323001.
- [56] Kim S J, Chung T H, Joh H M, et al. Characteristics of multiple plasma plumes and formation of bullets in an atmospheric- pressure plasma jet array[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2015, 43(3): 753-759.
- [57] Kim J Y, Ballato J, Kim S O. Intense and energetic atmospheric pressure plasma jet arrays[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9(3): 253-260.
- [58] Cao Z, Nie Q, Bayliss D L, et al. Spatially extended atmospheric plasma arrays[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19: 025003.
- [59] Fang Zhi, Ruan Chen, Shao Tao, et al. Two discharge modes in an atmospheric pressure plasma jet array in argon[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25: 01LT01.
- [60] Zhang Xianhui, Zhou Renwu, Zhou Rusen, et al. Treatment of ribonucleoside solution with atmospheric-pressure plasma[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2016, 13(4): 429-437.
- [61] Cao Z, Walsh J L, Kong M G. Atmospheric plasma jet array in parallel electric and gas flow fields for three-dimensional surface treatment[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 021501.
- [62] Hu Jie, Wang Shuqi, Wang Lin, et al. Advances in paper-based point-of-care diagnostics[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 54: 585-597.
- [63] Xing Siyuan, Harake R S, Pan Tingrui. Droplet-driven transports on superhydrophobic-patterned surface microfluidics[J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(21): 3642-3648.
- [64] Xia Yanyan, Si Jin, Li Zhiyang. Fabrication techniques for microfluidic paper-based analytical devices and their applications for biological testing: a review[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 77: 774-789.
- [65] Wu Sheting, Huang Chenyu, Weng C C, et al. Rapid prototyping of an open-surface microfluidic platform using wettability-patterned surfaces prepared by an atmospheric-pressure plasma jet[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(15): 16292-16299.
- [66] Peng Chengyun, Wu J S, Tsai C H D. Wettability distribution on the surface treated by plasma jet at different flow rates for microfluidic applications[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2021, 49(1): 168-176.
- [67] Yu Yashen, Kuo L H, Wu M C, et al. A novel fabrication of PDMS chip using atmospheric pressure plasma jet: hydrophobicity modification and feasibility test[C]//IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. 2018: 278-283.
- [68] Wang Tao, Wang Xiaolin, Yang Bin, et al. Low temperature atmospheric microplasma jet array for uniform treatment of polymer surface for flexible electronics[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2017, 27: 075005.
- [69] Liu Feng, Cai Meiling, Zhang Bo, et al. Hydrophobic surface modification of polymethyl methacrylate by two-dimensional plasma jet array at atmospheric pressure[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2018, 36: 061302.
- [70] Kim D H, Park C S, Shin B J, et al. Uniform area treatment for surface modification by simple atmospheric pressure plasma treatment technique[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 103727-103737.
- [71] Yang Fan, Deng Dehui, Pan Xiulian, et al. Understanding nano effects in catalysis[J]. *National Science Review*, 2015, 2(2): 183-201.
- [72] Darkwah W K, Ao Yanhui. Mini review on the structure and properties (photocatalysis), and preparation techniques of graphitic carbon nitride nano-based particle, and its applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13: 388.
- [73] Yu Minrui, Huang Yu, Ballweg J, et al. Semiconductor nanomembrane tubes: three-dimensional confinement for controlled neurite outgrowth[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2447-2457.
- [74] Comini E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 568(1/2): 28-40.
- [75] McNamara K, Tofail S A M. Nanoparticles in biomedical applications[J]. *Advances in Physics: X*, 2017, 2(1): 54-88.
- [76] Ananth A, Gandhi M S, Mok Y S. A dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor: an efficient tool to prepare novel RuO₂ nanorods[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46: 155202.
- [77] Kumar A, Lin P A, Xue A, et al. Formation of nanodiamonds at near-ambient conditions via microplasma dissociation of ethanol vapour[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2618.
- [78] Sankaran R M, Holunga D, Flagan R C, et al. Synthesis of blue luminescent Si nanoparticles using atmospheric-pressure microdischarges[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(3): 537-541.
- [79] Lin Liangliang, Starostin S A, Wang Qi, et al. An atmospheric pressure microplasma process for continuous synthesis of titanium nitride nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 447-457.
- [80] Khatoun N, Yasin H M, Younus M, et al. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles via plasma-liquid interaction technique[J]. *AIP Advances*, 2018, 8: 015130.

- [81] Yan Tingting, Zhong Xiaoxia, Rider A E, et al. Microplasma-chemical synthesis and tunable real-time plasmonic responses of alloyed $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(24): 3144-3147.
- [82] Mahmoudabadi Z D, Eslami E. One-step synthesis of CuO/TiO_2 nanocomposite by atmospheric microplasma electrochemistry—its application as photoanode in dye-sensitized solar cell[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 793: 336-342.
- [83] Li Xuanhe, Lin Liangliang, Chiang W H, et al. Microplasma synthesized gold nanoparticles for surface enhanced Raman spectroscopic detection of methylene blue[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7(2): 346-353.
- [84] Saito T, Mitsuya R, Ito Y, et al. Microstructured SiO_x thin films deposited from hexamethyldisilazane and hexamethyldisiloxane using atmospheric pressure thermal microplasma jet[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 669: 321-328.
- [85] Oshima F, Stauss S, Ishii C, et al. Plasma microreactor in supercritical xenon and its application to diamondoid synthesis[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45: 402003.
- [86] Li Dai'en, Lin C H. Microfluidic chip for droplet-based AuNP synthesis with dielectric barrier discharge plasma and on-chip mercury ion detection[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(29): 16139-16145.
- [87] Lin Liangliang, Li Xuanhe, Gao Haiyan, et al. Microfluidic plasma-based continuous and tunable synthesis of Ag–Au nanoparticles and their SERS properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(5): 2183-2194.
- [88] Reuter R, Ellerweg D, von Keudell A, et al. Surface reactions as carbon removal mechanism in deposition of silicon dioxide films at atmospheric pressure[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: 111502.
- [89] Benedikt J, Reuter R, Ellerweg D, et al. Deposition of SiO_x films by means of atmospheric pressure microplasma jets[DB/OL]. arXiv preprint arXiv: 1105.2691, 2011.
- [90] Patinglag L. Development of a microfluidic atmospheric-pressure plasma reactor for water treatment[D]. Manchester, UK: Manchester Metropolitan University, 2019.
- [91] Sun P P, Araud E M, Huang Conghui, et al. Disintegration of simulated drinking water biofilms with arrays of microchannel plasma jets[J]. *npj Biofilms and Microbiomes*, 2018, 4: 24.
- [92] Jansen F. Effects of non-thermal atmospheric pressure plasma on human fibroblasts[D]. North Rhine Westphalia, Germany: Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf, 2021.
- [93] Xu Zimu, Lan Yan, Ma Jie, et al. Applications of atmospheric pressure plasma in microbial inactivation and cancer therapy: a brief review[J]. *Plasma Science and Technology*, 2020, 22: 103001.
- [94] Misra N N, Jo C. Applications of cold plasma technology for microbiological safety in meat industry[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 64: 74-86.
- [95] Deng Lizhen, Mujumdar A S, Pan Zhongli, et al. Emerging chemical and physical disinfection technologies of fruits and vegetables: a comprehensive review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(15): 2481-2508.
- [96] Neretti G, Tampieri F, Borghi C A, et al. Characterization of a plasma source for biomedical applications by electrical, optical, and chemical measurements[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2018, 15: 1800105.
- [97] Petrović Z L, Puač N, Lazović S, et al. Biomedical applications and diagnostics of atmospheric pressure plasma[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 356: 012001.