

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

基于等离子体电化学法的碳量子点制备、改性及其光学性能调控研究进展*

邵徽武 高硕 王若愚 马雨彭雪[†] 张卿[‡] 钟晓霞^{††}

(上海交通大学物理与天文学院, 光子传输与通信全国重点实验室, 激光与等离子体教育部重点实验室, 上海 200240)

(2025年8月31日收到; 2025年9月22日收到修改稿)

碳量子点作为一种新兴的零维碳基纳米材料, 因其优异的光电特性、良好的生物相容性和易于功能化等特性, 在生物医学、传感检测和LED照明等领域展现出巨大的应用潜力. 传统的水热、微波等合成方法通常面临反应条件苛刻、耗时长、能耗高且产物光学性能调控困难等问题. 等离子体电化学法, 通过等离子体与液体相互作用产生的高密度电子、离子、光子和反应活性自由基等活性物种与碳源分子进行反应, 可高效驱动碳量子点快速合成及改性. 等离子体电化学法具备温和的多反应参数可调的特性, 为碳量子点的合成和改性提供了全新的研究思路. 本文首先阐述了等离子体电化学法合成碳量子点的生长机理, 介绍该方法可通过调控多维参数实现对产物性能调控的独特优势. 随后介绍了基于等离子体的反应参数对碳量子点荧光量子产率和波长调控的研究进展. 最后, 展示了基于等离子体制备和改性的碳量子点在生物医学、光电器件, 以及pH传感等领域的应用进展及展望.

关键词: 等离子体电化学, 碳量子点, 荧光量子产率, 荧光发射波长**PACS:** 52.40.Hf, 52.77.-j, 52.80.Wq, 82.33.Xj**DOI:** 10.7498/aps.74.20251183**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251183

1 引言

碳量子点, 通常指尺寸小于10 nm的碳基纳米颗粒. 自2004年Xu等^[1]在分离和纯化单壁碳纳米管的过程中首次发现这种具有荧光特性的碳纳米颗粒以来, 碳量子点已成为纳米材料领域的研究热点. 碳量子点具备优异的光学、电学特性、良好的水溶性和生物相容性、易于制备和功能化等特点. 这些特性使其在生物成像、生物医学诊断、化学传感、光催化和光电子器件等诸多领域展现出广阔的应用前景^[2-9].

目前, 传统的碳量子点的合成方法主要包括水热法、溶剂热法、微波辅助法和化学氧化法等^[10,11]. 然而, 这些传统方法普遍存在一些局限性, 例如: 1) 反应条件苛刻, 通常需要高温(200—300 °C)和高压(~6 MPa)条件参与, 易破坏碳源分子中特定的功能基团; 2) 反应时间长, 从几小时到几十小时不等, 且能耗较高; 3) 反应过程通常处于封闭体系, 难以实时监测反应过程, 可调控反应参量少(仅限于碳源种类、温度、时间等), 这些缺点的存在导致碳量子点的光学性能(如荧光量子产率和荧光发射波长)及生物学功能均难以可控, 使得“按需设计”功能性碳量子点变得异常困难.

* 国家自然科学基金(批准号: 12575272, 12175141, 12305281)、上海自然科学基金(批准号: 21ZR1435200, 23ZR1435000)和上海交通大学“新进青年教师启动计划”(批准号: 23X010502152)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: mypxue@sju.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: qingzhang@sju.edu.cn

^{††} 通信作者. E-mail: xxzhong@sju.edu.cn

为了克服这些挑战,开发一种温和、快速、高效且高度可控的合成方法显得至关重要,等离子体电化学技术为此提供了极具吸引力的解决方案. 等离子体电化学技术基于等离子体与液体在开放空间进行相互作用,产生高密度电子、离子、活性自由基、激发态原子/分子以及紫外光子等活性物种. 大气压低温等离子体具有显著的非平衡特性,其电子温度可达几个 eV,而重粒子(离子和中性粒子)的温度却可以维持在室温附近^[12,13]. 将这种高能量密度、低温环境的等离子体用于碳量子点的合成,具有以下突出优势: 1) 反应条件温和,可在常压开放空间中进行,无需高温高压条件,反应温度低,有效避免了前驱体功能基团的破坏; 2) 反应速率快,等离子体可高效驱动碳量子点快速合成及改性,将传统方法中数小时的反应时间缩短至 min 级别; 3) 绿色环保,通常以水为溶剂,无需有毒有机溶剂或强酸强碱,反应过程安全绿色; 4) 多参量可调,通过调节等离子体放电电流、放电模式、气体流量、气体组分、处理时间等外部参数,可以精确控制等离子体中的活性粒子种类和密度,从而实现碳量子点尺寸、表面化学和光学性能的有效调控^[14-18].

本课题组基于等离子体电化学法对碳量子点的生长和改性进行作用,借助于等离子体多反应参数可调的特性,对碳量子点的荧光量子产率、荧光发光波长进行调控. 研究表明,等离子体电化学法相对温和的反应条件可以有效地保留碳源分子中具有特定荧光性质的关键官能团结构,实现碳量子点可控的荧光发光. 等离子体反应参数的作用

可以进一步强化其功能性质(例如荧光波长红移、荧光量子产率增高等). 这些特点可为未来设计和制备高量子产率、波长可调的碳量子点提供良好的研究基础.

2 等离子体-液体相互作用合成碳量子点机理与参数可控性

2.1 等离子体-液体界面的相互作用

大气压等离子体电化学法合成碳量子点的核心在于其独特的等离子体-液体界面上发生的复杂物理化学过程. 与传统的电化学方法不同,等离子体电化学法将等离子体作为一种非传统的高能“电极”,与溶解在溶液中的碳基有机前驱体发生相互作用,从而在温和的宏观条件下驱动碳量子点的快速成核与生长.

图 1 以氩气/空气等离子体与液态水接触为例,展示了其相互作用后产生的各种重要活性物种. 当由惰性气体(如 Ar, He 等)或反应性气体(如 N₂, O₂)产生的大气压低温等离子体射流接触到前驱体溶液的表面时,会形成一个高度活跃的反应区域. 在这个独特的“等离子体-液体界面”上,发生着剧烈的能量和物质交换. 在这个界面区域会同时发生多种物理化学过程,例如紫外光子辐射,等离子体放电过程中会伴随产生高强度的紫外光子,这些光子具有足够的能量来激发前驱体分子或引发光化学分解反应. 高能电子注入,等离子体中的电子具有极高的平均能量(1—10 eV),能够轻易克服液体表面势垒注入溶液中,并与溶剂及溶质分子

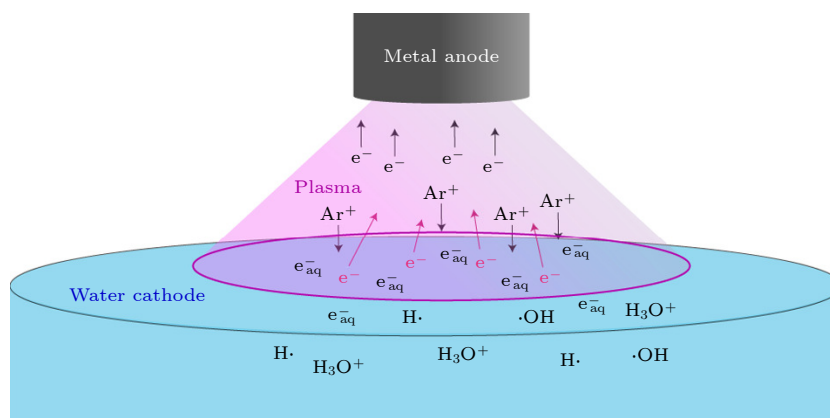


图 1 等离子体与水接触放电时产生的重要活性物种示意图, 经许可转载^[19]

Fig. 1. Schematic diagram of some of the most important species generated during plasma discharge in contact with water. Reproduced with permission, Copyright 2020, American Chemical Society^[19].

发生非弹性碰撞, 引发后续的化学反应. 此外, 注入的高能电子会引发水分子的分解 ($e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2e^-$), 并迅速产生大量强氧化性的自由基 ($\cdot\text{OH}$, O , O_3 , NO_x 等), 这些自由基反应活性极高, 是裂解有机物前驱体化学键、驱动后续聚合反应的关键物种. 同样, 还原性物种溶剂化电子 e_{aq}^- 的存在也至关重要, 其存在与穿透深度已被光谱学直接观测到, 典型的渗入深度仅几纳米至数十纳米, 寿命虽短但足以参与快速还原反应. 液体阴极/阳极极性反转会显著改变 e_{aq}^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的空间分布与相对丰度, 从而调控后续液相化学路径^[20-23]. 这些粒子与活性物种协同作用, 在液体表层创造出一个常规化学方法难以实现的极端非平衡反应环境, 为碳量子点的生长和改性提供了动力学基础.

2.2 碳量子点的生长机理

在上述高能环境的驱动下, 等离子体作用于溶液中的有机分子 (如柠檬酸、果糖、叶酸等) 时, 碳量子点的形成通常被认为遵循一个“自下而上”的路径, 具体分为以下几个可能的反应阶段. 1) 前驱体的分解与单体化: 活性物种的强氧化性会通过氧化、断键等方式将前驱体分子快速分解为更小的分子碎片或者功能化的芳香族单体. 紫外光致解离前驱体分子亦可并行发生. 2) 聚合与成核: 这些芳香族单体或者小分子碎片在等离子体持续作用下, 通过脱水、缩合和聚合反应, 逐渐形成尺寸更大的低聚物或聚合物纳米团簇, 这些团簇进一步芳构化, 形成具有初步石墨烯结构的纳米晶核, 在等离子体作用下这个过程可在 min 级完成. 3) 碳化和生长: 随着反应的进行, 纳米晶核在活性物种的持续作用下进一步脱氢碳化, 形成由 sp^2 杂化碳 (构成石墨烯晶格) 和 sp^3 杂化碳 (构成结构缺陷) 组成的稳定碳核. 同时溶液中的含 O/N 物种或引入的掺杂气体 (N_2 , NH_3 等) 在等离子体驱动下到达碳核表面或边缘位置, 与碳量子点表面官能团反应, 形成 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、吡啶氮等基元, 这些结构决定了碳量子点的带隙、陷阱态与辐射/非辐射复合通道. 4) 终止与表面钝化: 前驱体中未完全碳化的部分或其衍生的官能团会连接或保留在碳核表面, 形成钝化层. 这一钝化层不仅提高了碳量子点的稳定性和水溶性, 有效抑制非辐射复合, 更重要的是, 其引入了丰富的表面态, 这些能级态通常被认为是碳量子点产生高效荧光的核来源^[10,12,15,24,25].

2.3 等离子体电化学法合成碳量子点参数可控可调性

相对于传统的封闭体系, 等离子体电化学法的制备过程和环境更加开放, 而且对于放电和反应环境等多维参数具有高度的可控可调性, 非常有利于碳量子点的结构和特性调控. 以下列出一些对碳量子点生长非常关键的可调参数. 1) 气体组分: 使用不同的工作气体 (例如 O_2 , N_2 , He , Ar 等) 或掺杂气体将决定反应体系中活性物种种类, 而且气体组分也会决定电子的能量分布与能量转移路径, 影响碳核的尺寸与表面氧化程度. 2) 反应时间: 不同的反应时间对应着不同程度的碳化和表面钝化, 直接影响最终产物的表面化学态与尺寸. 3) 放电电流/功率: 功率或电流的大小直接关联到等离子体的能量密度和活性物种浓度以及进入液相的总活性物种通量. 提高功率会加快前驱体的分解和碳化速率, 可用于调控碳量子点的尺寸和石墨化程度. 4) 前驱物的浓度与种类, 选择不同的有机物作为前驱物, 或者改变其在溶液中的浓度, 可以直接改变碳量子点的化学组成与成核速率, 对其发光特性的影响显著^[26-28]. 此外, 还有放电电极极性、气体流量等多种可调参数. 正是基于等离子体电化学法这种多维度的参数调控特性, 我们将在第 3 节探讨如何基于该方法实现对碳量子点的荧光量子产率和发射波长的有效调控.

3 荧光量子产率及波长调控

3.1 荧光量子产率调控

荧光量子产率是衡量荧光材料光学性能的核心指标, 直接决定了碳量子点在生物成像、传感和光电器件等领域的应用性能, 因此提高碳量子点的荧光量子产率是研究的关键挑战之一. 传统合成方法往往反应条件剧烈且过程难以控制, 等离子体电化学法凭借其温和的反应条件和高度可控的参数, 为高效调控碳量子点的量子产率开辟了新的技术路径.

前期研究中, 本课题组采用等离子体电化学法以 N-[3-(三甲氧基硅基) 丙基] 乙二胺 (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, DAMO) 和一水合柠檬酸为前驱物成功合成了硅掺杂的碳量子点, 并对制备过程中影响荧光量子产率的关键实验参数进行了优化, 将其荧光量子产率

从 4.23% 提高到了 23.9%。如图 2(a),(b) 所示, 随着 DAMO 的添加量由 4 mL 增大到 8 mL, 碳量子点的荧光量子产率和荧光强度都呈现先增大后减小的趋势。研究表明, 在等离子体的处理过程中, 会促使 DAMO 的氨基和一水合柠檬酸的羧基通过酰胺化而生成小荧光分子, 然后小荧光分子进一步缩合形成荧光聚合物链, 最后荧光聚合物链进

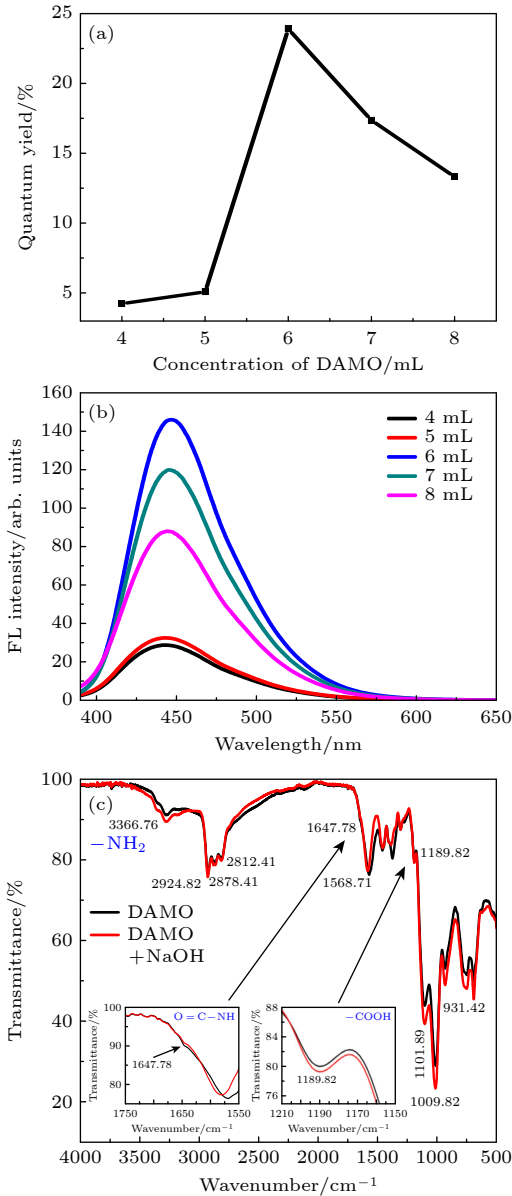


图 2 不同浓度 DAMO 对碳量子点的 (a) 荧光量子产率和 (b) 荧光光谱的影响; (c) 加入 NaOH 前后碳量子点样品的傅里叶变换红外光谱, 经许可转载 [30]

Fig. 2. (a) Modulation of quantum yield and (b) photoluminescence emission spectra with different concentrations of DAMO; (c) Fourier transform infrared spectrum of carbon quantum dots samples before and after adding NaOH. Reproduced with permission, Copyright 2023, IOP Publishing Ltd [30].

一步碳化而形成硅掺杂碳量子点 [29]. 在这一过程中, 酰胺键 O=C—NH 的数量变化与荧光量子产率保持一致, 为了验证二者之间的关系, 实验在碳量子点荧光量子产率约为 13% 的样品中加入 NaOH 使酰胺键断裂, 图 2(c) 中代表酰胺键的振动吸收峰 1647.78 cm⁻¹ 减弱, 而代表氨基和羧基的 3366.76 cm⁻¹ 和 1189.82 cm⁻¹ 吸收峰增强, 说明加入 NaOH 后酰胺键断裂为了氨基和羧基, 最后观察到碳量子点的荧光量子产率下降到了约 3%.

除了前驱物浓度的变化可以调控荧光量子产率, 反应时间对量子产率的影响同样显著. Mohammadzaheri 等 [32] 利用介质阻挡放电常压冷等离子体射流, 在室温条件下以柠檬酸和乙二醇为前驱体快速合成了氮掺杂碳量子点 (N-CQDs), 并系统研究了放电时间对其结构和光学性能的影响. 结果表明, 延长等离子体处理时间可使碳量子点颗粒由平均 3.6 nm 增大至 5.5 nm, 能隙由 2.35 eV 降至 2.16 eV, 同时表面含氧/氮官能团 (羧基、酰胺、羟基、C—N 等) 增加. 如图 3 所示, 相比于 30 min 的处理时间, 等离子体处理 60 min 后的碳量子点的荧光强度更强, 其荧光量子产率也从 5.72% 提升到了 15.89%. 荧光量子产率的提高可归因于来自等离子体的含氧自由基 (OH 和 O) 以及掺杂的杂原子, 它们能够与碳量子点表面结合并消除悬空键, 从而改善量子产率 [31].

本课题组选用自身就同时具备氨基和羧基的叶酸作为前驱物合成的叶酸碳量子点继续探究反应时间如何调控量子产率, 并将其量子产率从 0.64% 提升到 13.72%. 如图 4(a),(b) 所示, 在等离子体处理样本 90 min 的在线测量中, 碳量子点的荧光量子产率随时间的变长先上升后下降, 在 370 nm 激发光的激发下, 其 450 nm 处的荧光峰强度同样随时间的延长先增大后减小. 为了进一步探究反应时间影响荧光量子产率的机理, 选取了等离子体分别处理 15 min, 60 min 和 90 min 三种时间样本进行表征和对比. 图 4(c) 显示 3 种碳量子点的 D 峰与 G 峰的强度比分别为 0.53, 1.13 和 0.53, 表明等离子体处理 15 min 和 90 min 的碳量子点以 sp² 结构的 G 峰占主导地位, 即以石墨结构为主, 而 60 min 样本以 sp³ 的 D 峰为主. 图 4(d) 显示 60 min 样本位于 1442.84 cm⁻¹ 处 C—NH—C 基团的伸缩振动明显强于其余二者, 且 90 min 处强度最弱, 与量子产率变化趋势一致. 这意味着等离子体处

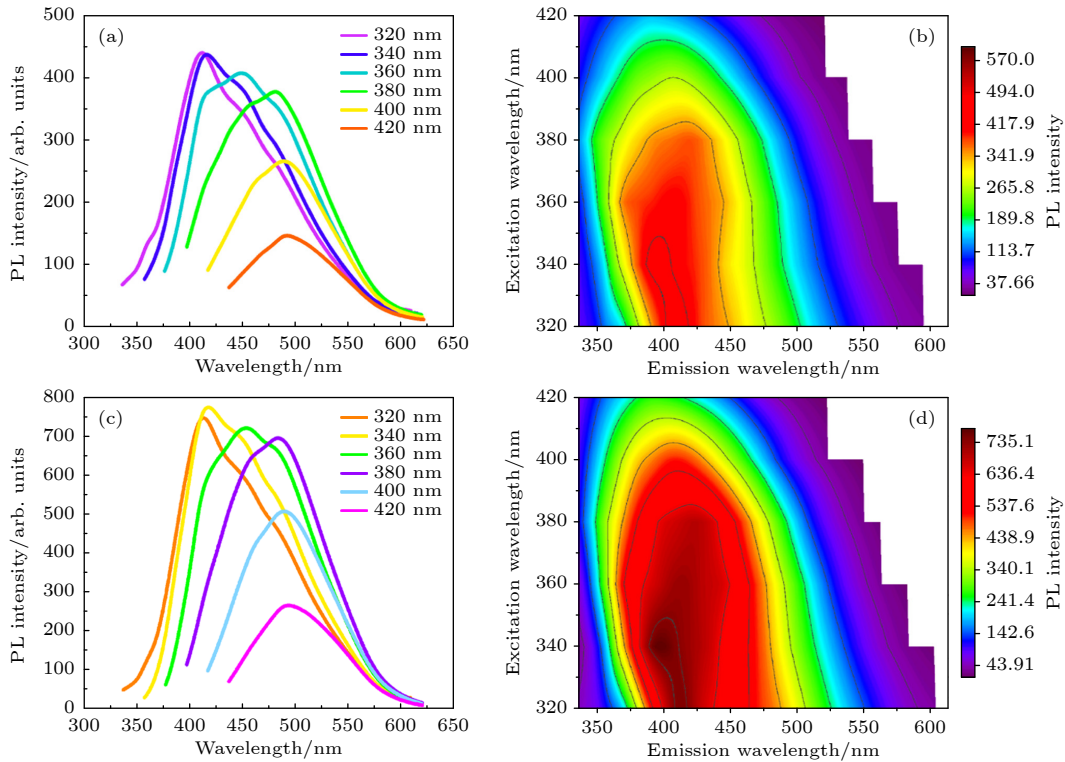


图 3 (a), (b) 等离子体处理 30 min 制备的氮掺杂碳量子点的光致发光光谱和二维激发-发射等高线图; (c), (d) 等离子体处理 60 min 制备的氮掺杂碳量子点的光致发光光谱和二维激发-发射等高线图, 经许可转载^[32]

Fig. 3. (a), (b) Photoluminescence spectra and two-dimensional (2D) excitation-emission contour maps of N-doped carbon quantum dots prepared by 30 minutes of plasma treatment; (c), (d) photoluminescence spectra and two-dimensional (2D) excitation-emission contour maps of N-doped carbon quantum dots prepared by 60 minutes of plasma treatment. Reproduced with permission, Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH^[32].

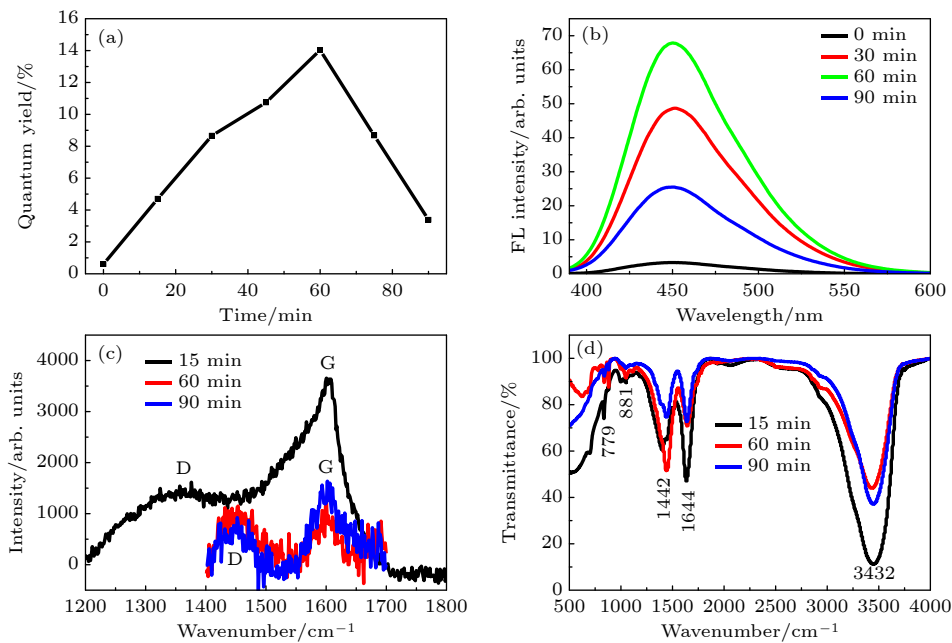


图 4 等离子体处理碳量子点的 90 min 在线测量的 (a) 荧光量子产率和 (b) 荧光光谱; 反应时间为 15 min, 60 min 和 90 min 制备的碳量子点的 (c) 拉曼光谱和 (d) 傅里叶变换红外光谱, 经许可转载^[34]

Fig. 4. (a) Fluorescence quantum yield and (b) fluorescence spectra of online measurement for 90 min of plasma-treated carbon quantum dots; (c) Raman spectra and (d) Fourier transform infrared spectra of carbon quantum dots synthesized by plasma treatment for 15, 60 and 90 min. Reproduced with permission, Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH^[34].

理 60 min 制备的碳量子点有更多叶酸分子中的含氮结构 (包括蝶呤环、氨基以及 N—H 基团) 被转化为了 C—NH—C 结构, 这意味着有更多的 N 原子已经被掺杂进入了叶酸碳量子点的芳环结构中, 从而具有较高的荧光量子产率^[33].

除了上述通过优化合成参数进行原位调控, 还可以通过等离子体技术对已经合成的碳量子点进行后处理, 对其进行表面改性和性能优化, 从而实现量子产率的提升. Park 等^[35] 利用大气压等离子体技术对以聚乙二醇为前驱体制备的碳点进行表面功能化, 通过在等离子体处理过程中引入氧气或氮气等反应气体, 成功地在碳点表面引入了含氧或含氮的官能团, 从而制备出性能增强的“高级碳点”. 此“高级碳点”具备从紫外到可见光的宽区域吸收以及在可见光区域的强烈发射特性, 在相同光

照下, 相比于普通碳点, 它的荧光强度显著增大, 荧光量子产率从未经等离子体处理的 6.1% 提升至 12.0%. 如图 5 所示, 本课题组通过水热法以 IR806 染料为前驱物制备了初始量子产率为 85.21% 的 IR806 碳点, 而后通过大气压氧气等离子体对 IR806 碳点进行后处理, 成功将其荧光量子产率提升到 95.55%. 研究确认碳点的红色荧光来源于其继承自前驱体染料的吡啶基荧光团, 且该荧光团是唯一的发光中心. 氧气等离子体处理碳点的核心作用是调控其表面的氧化态, 尤其是 C—O—C 结构, 且等离子体温和的处理环境使得吡啶荧光团得以保留, 正是 C—O—C 结构与吡啶荧光团之间的协同作用对于提升辐射电子跃迁效率和实现高量子产率至关重要. 对比之下, 氧气等离子体的最佳处理时间是 2 min, 此时的 C—O—C 基团含量增大,

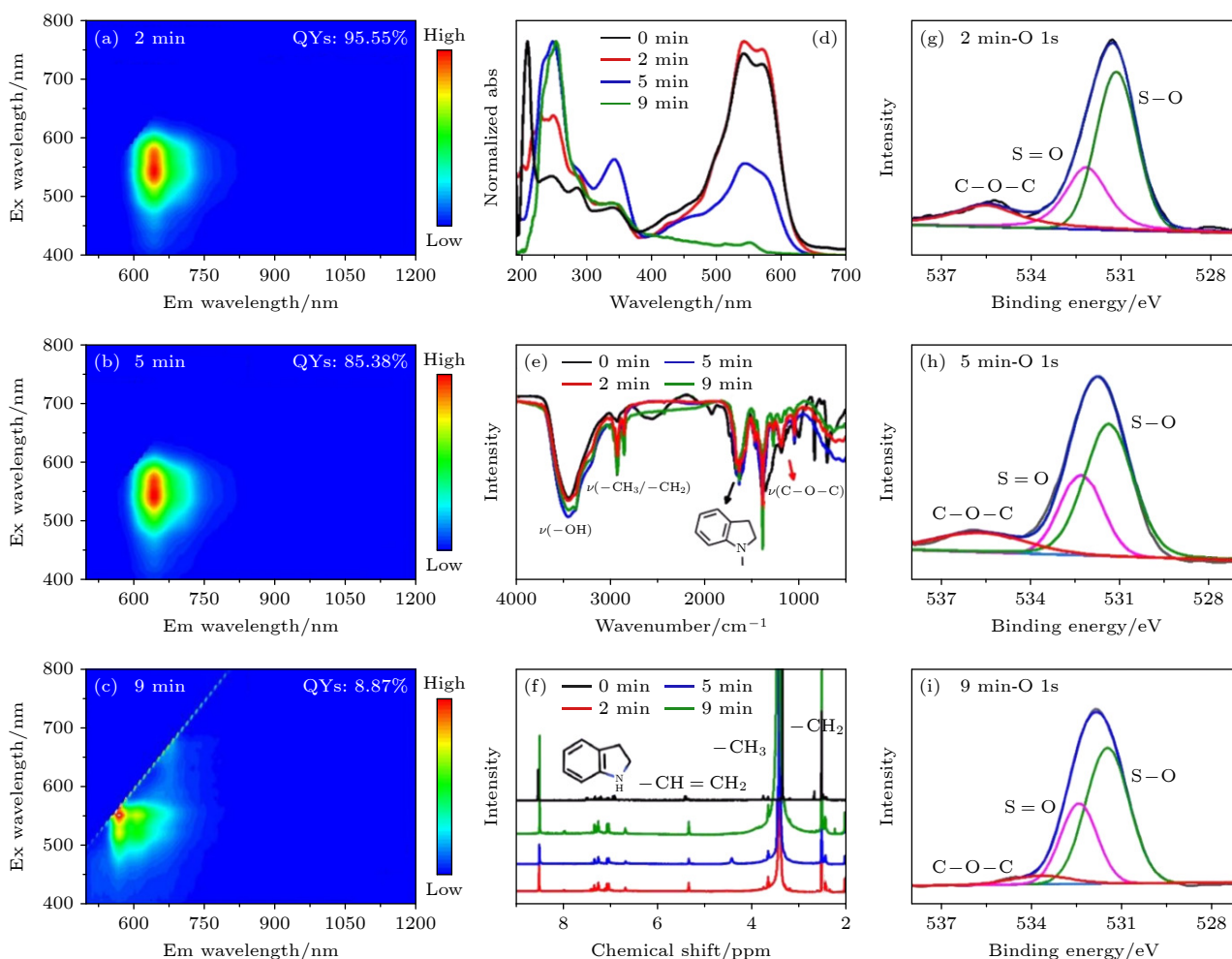


图 5 IR806 碳点样品在氧气等离子体中处理不同时间的比较 (a)–(c) 三维荧光光谱; (d) 紫外–可见吸收光谱; (e) 傅里叶变换红外光谱; (f) 氢核磁共振光谱; (g)–(i) 等离子体处理碳点 2, 5 和 9 min 的高分辨 O 1s 光电子能谱, 经许可转载^[36]

Fig. 5. Comparison between IR806-CDs samples treated with O₂ plasma: (a)–(c) Three-dimensional fluorescence spectra; (d) UV–vis absorption spectra; (e) FTIR spectra; (f) H NMR spectra; (g)–(i) high-resolution O 1s XPS spectra of IR806-CDs treated with O₂ plasma for 0, 2, 5, and 9 min. Reproduced with permission, Copyright 2024, American Chemical Society^[36].

而随着处理时间的变长则会破坏 C—O—C 基团, 导致其含量下降甚至消失, 这与荧光量子产率的变化趋势一致。

3.2 荧光波长调控

碳量子点的波长主要涉及其光学性能中的两个重要参数: 激发波长和发射波长. 通过测量激发和发射波长可以了解碳量子点的能带结构和电子态, 有助于研究其光学性能和结构属性. 同时, 不同波长的激发和发射特性影响碳量子点在荧光标记、生物成像、光电器件、传感器和太阳能电池等领域的具体应用. 例如短波长的荧光碳量子点大多需要使用紫外光 (<400 nm) 进行激发, 并且荧光发射多以 (390—550 nm) 的蓝绿色荧光为主, 存在生物组织穿透深度低、易造成光损伤等缺点, 不利于其生物医学的应用. 因此有必要通过对碳量子点的合成条件进行调控, 定制化其激发和发射波长, 以适应特定的应用场景。

本课题组利用等离子体对叶酸分别处理 15, 60, 90 min 后, 发现改变反应时间并没有有效调控其最佳激发波长和发射波长, 且紫外-可见吸收光

谱显示峰位位置几乎不变. 此后通过调节前驱物浓度、等离子体极性、电流大小、工作气体种类, 以及流速等参数, 都没能有效调节碳量子点的波长, 但我们发现前驱物种类的选择更大程度地决定了最终合成碳量子点的激发波长和发射波长, 如图 6 所示. 前驱物为一水合柠檬酸和 L-赖氨酸时制备的碳量子点的紫外-可见光吸收光谱峰位位于 240 nm 和 314 nm 处, 最佳激发波长为 350 nm, 最佳发射波长为 430 nm. 前驱物为苋菜红时, 碳量子点的紫外-可见光吸收光谱峰位位于 244 nm, 330 nm 和 525 nm 处, 最佳激发波长为 280 nm, 最佳发射波长为 450 nm. 前驱物为邻苯二胺时, 碳量子点的紫外-可见光吸收光谱峰位位于 252 nm, 318 nm 和 424 nm 处, 在低波段最佳激发波长为 330 nm, 最佳发射波长为 410 nm, 在高波段最佳激发波长为 410 nm, 最佳发射波长为 530 nm. 因此选择不同的前驱物作为碳源对最终碳量子点的波长特性有极为明显的区别。

Weerasinghe 等^[37]通过选择不同的前驱物, 在常温常压下利用等离子体技术制备了两种具备不同发光特性的碳量子点. 一种是以柠檬酸和尿素

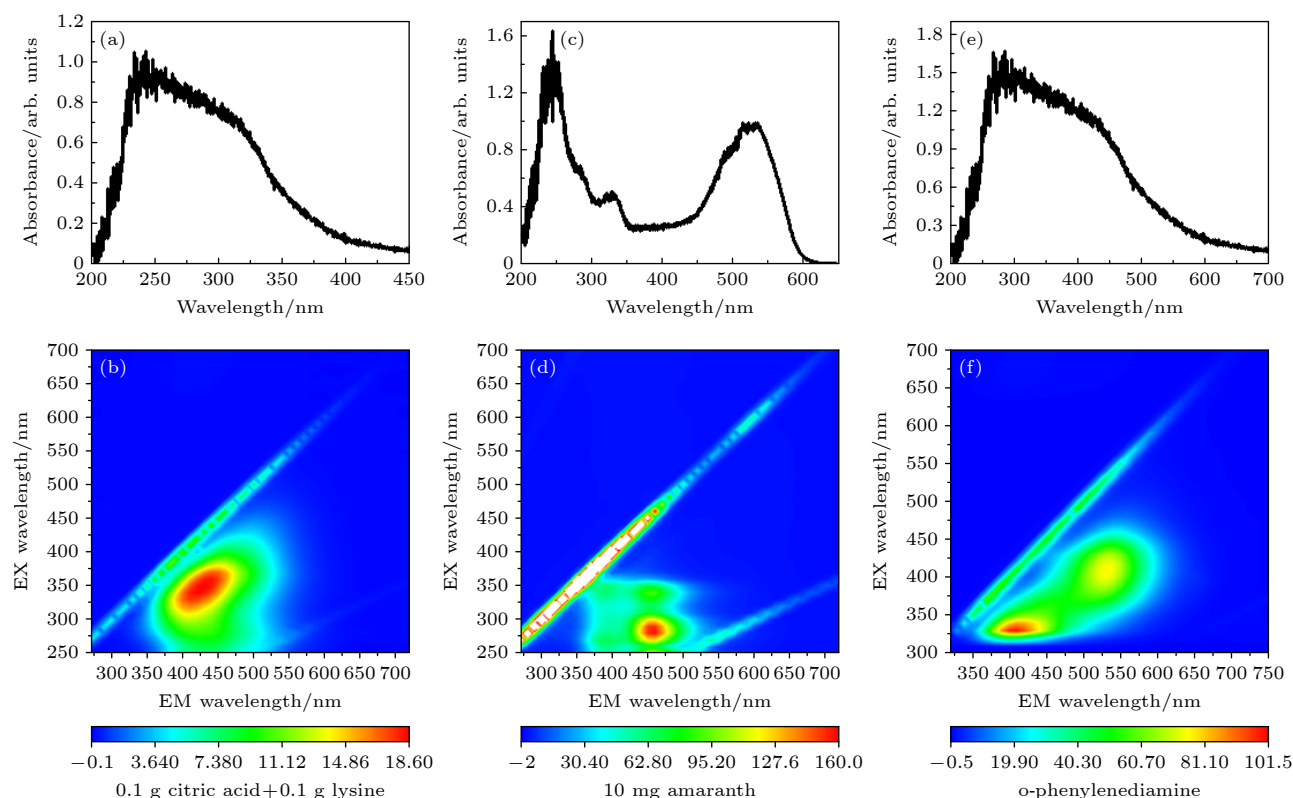


图 6 不同前驱物时制备的碳量子点的紫外-可见光吸收光谱和三维荧光光谱 (a), (b) 一水合柠檬酸和 L-赖氨酸; (c), (d) 苋菜红; (e), (f) 邻苯二胺

Fig. 6. The UV-Vis absorption spectra and three-dimensional fluorescence spectra of carbon quantum dots prepared with precursors (a), (b) citric acid monohydrate and L-lysine; (c), (d) amarant; (e), (f) o-phenylenediamine, respectively.

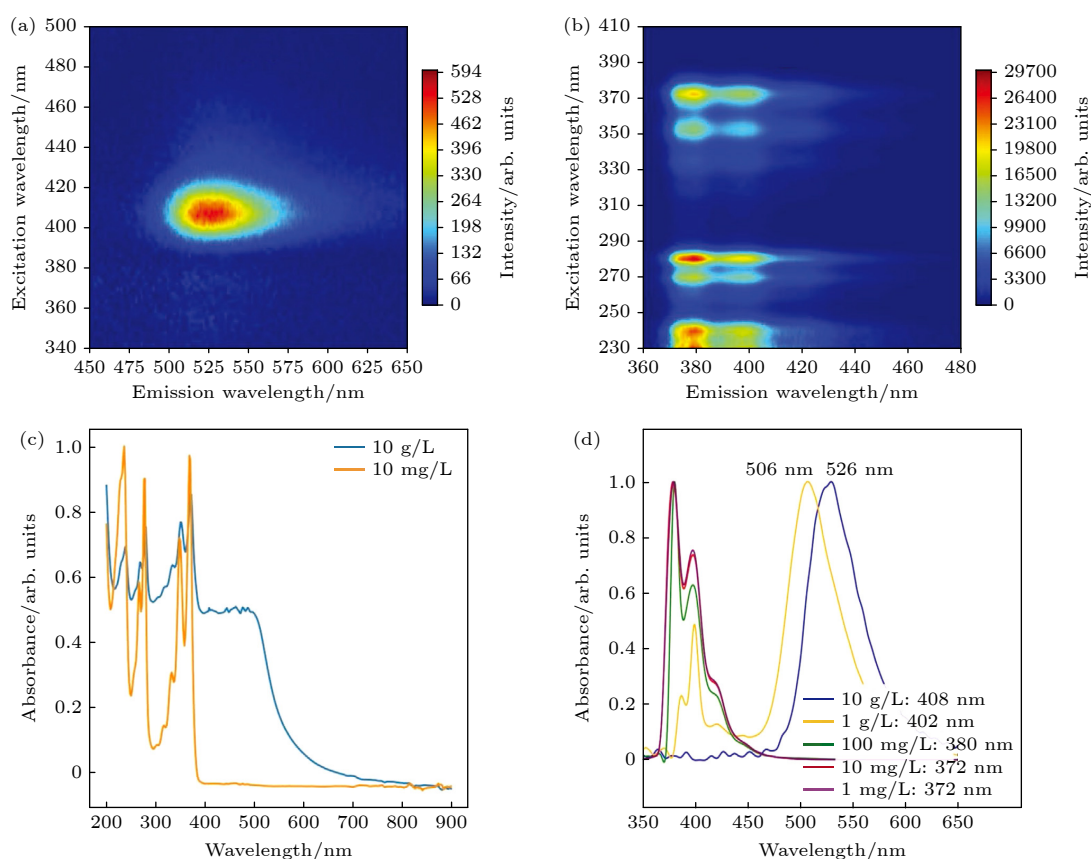


图 7 (a)–(c) 碳量子点浓度分别为 10 g/L 和 10 mg/L 的三维荧光光谱和吸收光谱; (d) 不同浓度碳量子点的荧光光谱, 经许可转载^[37]
 Fig. 7. (a)–(c) Three-dimensional fluorescence spectra and absorption spectra of carbon quantum dots at concentrations of 10 g/L and 10 mg/L, respectively; (d) fluorescence spectra of carbon quantum dots at different concentrations. Reproduced with permission, Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH^[37].

为前驱物合成的蓝色发光碳量子点, 其最佳激发波长和最佳发射波长分别是 420 nm 和 470 nm. 另一种碳量子点则是以 1, 3, 6, 8-苊四磺酸四钠盐合物 (PTSA) 为前驱物合成, 其最佳激发波长和最佳发射波长分别是 400 nm 和 515 nm, 且这种碳量子点的发光颜色可在蓝绿之间切换并与碳量子点的浓度相关. 如图 7 所示, 在低浓度 (≤ 1 g/L) 时, 其发射出 PTSA 单体固有的紫色/蓝色荧光, 而在高浓度 (≥ 1 g/L) 时, 则出现一个新的绿光发射峰, 并且激发峰和发射峰随着碳量子点浓度的提高发生红移. 经过进一步分析, 他们将这一现象归因于高浓度下附着在碳量子点表面的 PTSA 分子之间形成的激基复合物.

4 碳量子点的应用

碳量子点凭借其优异且可调的光电特性, 良好的生物相容性以及水溶性, 易于制备等特性在多个领域都有广泛的应用前景.

如图 8 所示, Wang 等^[39]以叶酸和二氢卟吩 e6(Ce6) 作为前驱物, 在经过等离子体处理后成功合成了同时具备肿瘤靶向与光动力治疗特性的碳量子点. 得益于等离子体温和且可控的反应条件, 该碳量子点不仅保留了叶酸分子的结构特性, 使得其可通过肿瘤细胞表面的叶酸受体与之特异性结合进入细胞内部, 实现靶向递送, 且在红光激发下发出的红色荧光可显示细胞图像. 此外, 该碳量子点也继承了光敏剂 Ce6 的光敏特性, 实验结果表明, 在无光照条件下, 碳量子点即使在高达 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度下也表现出极低的细胞毒性和良好的生物相容性. 经过 638 nm 激光照射 10 min 后, 碳量子点展现出显著的光动力灭活特性, 例如在 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度下 HN6 细胞和 HeLa 细胞的存活率仅为 20.3% 和 13%. 进一步的研究表明这是碳量子点在红光照射下产生了单线态氧, 这些活性氧能够有效灭活肿瘤细胞^[38].

如图 9 所示, Li 等^[40]以丙烯酰胺为前驱物, 通过空气等离子体处理仅 10 min 便快速制备出了

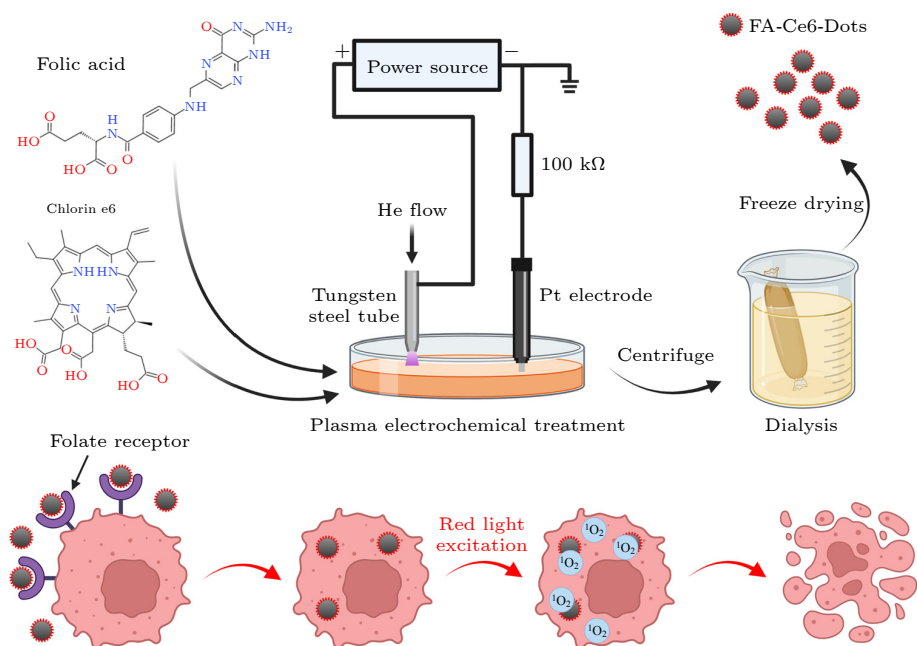


图 8 基于等离子体的碳量子点制备、叶酸受体靶向和光动力治疗作用示意图, 经许可转载^[39]

Fig. 8. Schematic diagram of the plasma-based preparation of carbon quantum dots, their folate receptor targeting, and photodynamic therapeutic effect. Reproduced with permission, Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH^[39].

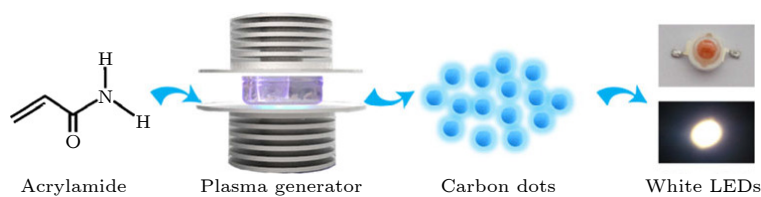


图 9 蓝色荧光碳点的制备及其在高显色指数白色 LED 中的应用, 经许可转载^[40]

Fig. 9. Illustration of synthesizing blue fluorescent CDs with their application toward white LEDs with high color rendering index. Reproduced with permission, Copyright 2013, Springer Nature^[40].

能够发出强烈蓝色荧光的碳点. 这些碳点尺寸分布均匀, 直径分布在 3—4 nm 之间, 荧光量子产率约为 6%. 之后他们将发蓝光的碳点与发绿光 (525 nm) 和发红光 (620 nm) 的 CdTe 量子点混合, 并将此三色荧光材料封装在峰值波长为 380 nm 的紫外 LED 芯片上. 当紫外光激发这些荧光纳米材料时, 它们分别发出蓝、绿、红三基色光, 混合后产生明亮的白光, 并展现出高达 87 的显色指数. 这项工作为碳点在高性能光电器件领域的应用开辟了新的可能性.

如图 10 所示, Thakur 等^[41]报道了一种在常温常压下利用微等离子体技术直接合成胶体金纳米颗粒/石墨烯量子点 (Au@GQD) 核壳纳米杂化材料的方法. 其合成的杂化材料具有清晰的核壳结构, 即一个约 71 nm 的金纳米颗粒核被一层约 5.5 nm 厚的石墨烯量子点 (GQD) 壳所包裹. 这一

独特的核壳结构使材料的光电效应得以增强, 其中金纳米颗粒核的等离子体吸收效应将材料的光谱响应范围扩展到了可见光甚至更宽的波段, 而 GQD 壳层则作为主要的光吸收和载流子生成区域. 他们将这种 Au@GQD 杂化材料作为光吸收层, 并以少层石墨烯作为电荷传输层, 构建了一种高性能的光电探测器. 实验证明这种协同效应使得器件表现出卓越性能, 可覆盖 325—808 nm 的宽光带响应、高达 $\sim 10^3$ A/W 的超高光响应度、 5.1×10^{13} Jones 的超高探测率以及毫秒级的快速响应时间. 通过对比实验, Au@GQD 器件的光电流约为仅使用石墨烯、金纳米颗粒/石墨烯或 GQDs/石墨烯器件光电流的 4 倍, 这归因于光生载流子从 Au@GQD 到石墨烯层的高效转移.

pH 值在环境监测及生理过程中扮演着关键角色, 其异常波动常与疾病发生密切相关. 因此, 开

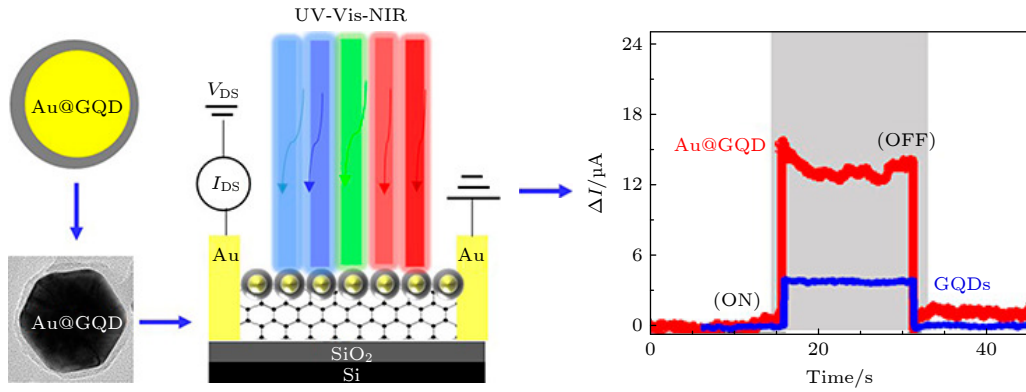


图 10 Au@GQD 作为光电探测器的光吸收层以及在光照下的动态光响应, 经许可转载^[41]

Fig. 10. Au@GQD as the photoabsorber in a photodetector and its dynamic photoresponse under illumination. Reproduced with permission, Copyright 2020, American Chemical Society^[41].

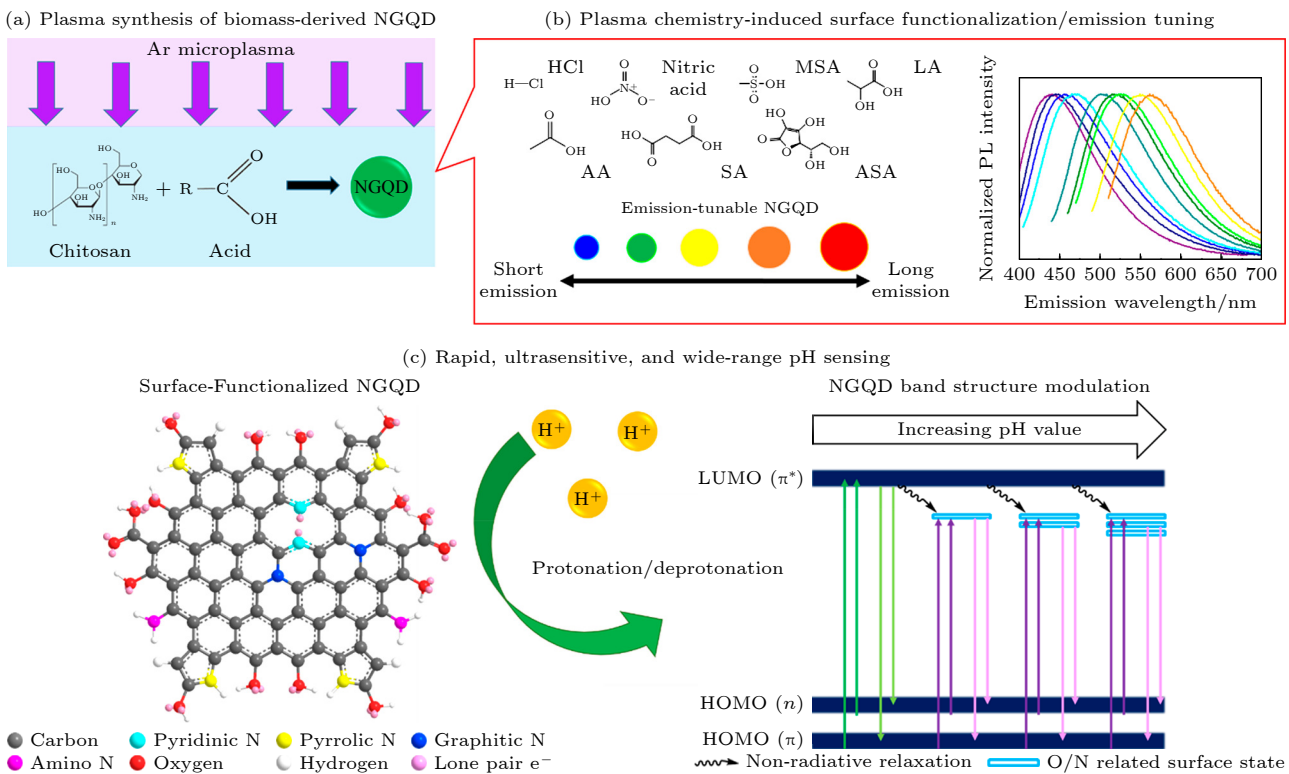


图 11 利用微等离子体合成技术, 通过调控表面功能化, 实现基于生物质壳聚糖的氮掺杂石墨烯量子的合理设计, 用于快速、灵敏且宽范围的 pH 传感示意图, 经许可转载^[42]

Fig. 11. Illustration of rational design of chitosan biomass-derived NGQDs with tuned surface functionalizations using microplasma synthesis for rapid, sensitive, and wide-range pH sensing. Reproduced with permission, Copyright 2022, American Chemical Society^[42].

发高灵敏度、抗干扰能力强且适合复杂环境的 pH 传感器成为研究热点. 如图 11 所示, Kurniawan 等^[42]采用等离子体法, 以丰富的生物质壳聚糖为前驱物, 通过调控等离子体化学 (例如使用不同种类的酸作为反应溶剂), 对氮掺杂石墨烯量子点 (NGQDs) 进行“能带结构工程”的精巧设计, 开发出了可用于宽范围 pH 检测的高性能荧光传感器. 研究发现, NGQDs 的 pH 传感机理主要源于其表面官

能团 (特别是一OH 基团) 的质子化/去质子化过程. 随着 pH 值的变化, 这一过程会引起 NGQDs 能带结构的改变, 从而导致其荧光发射峰发生可预测的移动. 通过优化合成条件, 制备出了富含—OH 基团的 NGQDs, 该传感器展现出极佳的 pH 传感性能, 其检测范围覆盖了 pH 值从 1.8—13.6 的强酸到强碱变化, 且在此区间内呈现出单一的线性响应, 具有快速、高灵敏度和在强离子溶液中稳定等优点.

5 总结与展望

本文介绍了等离子体电化学法作为一种极具潜力的碳量子点合成技术的突出优势. 该方法克服了传统合成路线中条件苛刻、反应时间长和过程难于调控的瓶颈, 可实现在常温常压下对碳量子点的快速、绿色且高效的制备. 利用等离子体电化学法多维参数可调的特性, 例如调节反应时间、前驱物种类和浓度、工作气体等可以有效调控碳量子点的荧光量子产率和荧光波长特性. 此外等离子体对已合成的碳量子点进行后处理同样为优化其光学特性提供了新的思路. 最后碳量子点作为新兴的纳米材料充分展示了其在生物医学、光电器件以及化学传感等领域的广阔应用前景. 尽管等离子体电化学法在碳量子点的可控制备方面取得了显著进展, 但该领域仍面临一些挑战并充满机遇. 目前对于等离子体-液体界面复杂的物理化学过程及其如何精确影响碳量子点成核、生长和表面态的认识仍需深化. 未来应借助先进的在线诊断技术和理论计算, 实时监测反应过程中的关键活性物种及其时空演化, 从而建立等离子体参数与碳量子点微观结构及宏观性能之间的定量关系. 此外, 如何实现荧光量子产率的大幅提升以及稳定、可重复地制备高量子产率的碳量子点仍是未来的重要目标. 同时, 实现发射波长在整个可见光乃至红外、近红外区域的连续、精准调控是拓宽其应用场景的关键, 这需要进一步探索更多样化的前驱物体系和多参数协同调控策略.

参考文献

- [1] Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn H J, Gearheart L, Raker K, Scrivens W A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 12736
- [2] Liu M L, Chen B B, Li C M, Huang C Z 2019 *Green Chem.* **21** 449
- [3] Ghosal K, Ghosh A 2019 *Mater. Sci. Eng. C* **96** 887
- [4] Li Y S, Zhong X X, Rider A E, Furman S A, Ostrikov K 2014 *Green Chem.* **16** 2566
- [5] John B K, Mathew B 2023 *Opt. Mater.* **139** 113819
- [6] Li N X, Lei F, Xu D D, Li Y, Liu J L, Shi Y 2021 *Opt. Mater.* **111** 110618
- [7] Yuan F L, Li S H, Fan Z T, Meng X Y, Fan L Z, Yang S H 2016 *Nano Today* **11** 565
- [8] Choi S H 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 103002
- [9] Ma Y P X, Wang R Y, Qin X R, Zhang Q, Chen Q, Zhong X X 2023 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **55** 2938 (in Chinese) [马雨彭雪, 王若愚, 秦晓茹, 张卿, 陈强, 钟晓霞 2023 *力学学报* **55** 2938]
- [10] Wang Y F, Hu A G 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6921
- [11] Pho Q H, Escriba-Gelonch M, Losic D, Rebrov E V, Tran N N, Hessel V 2021 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** 4755
- [12] Bruggeman P J, Kushner M J, Locke B R, et al. 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 053002
- [13] Domonkos M, Tichá P, Trejbal J, Demo P 2021 *Appl. Sci.* **11** 4809
- [14] Ma X, Li S, Hessel V, Lin L, Meskers S, Gallucci F 2019 *Chem. Eng. Process.-Process Intensif.* **140** 29
- [15] Ma X, Li S, Hessel V, Lin L, Meskers S, Gallucci F 2020 *Chem. Eng. Sci.* **220** 115648
- [16] Huang X, Li Y, Zhong X, Rider A E, Ostrikov K 2015 *Plasma Processes Polym.* **12** 59
- [17] Rezaei F, Vanraes P, Nikiforov A, Morent R, De Geyter N 2019 *Materials* **12** 2751
- [18] Chiang W, Mariotti D, Sankaran R M, Eden J G, Ostrikov K 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905508
- [19] Delgado H E, Elg D T, Bartels D M, Rumbach P, Go D B 2020 *Langmuir* **36** 1156
- [20] Elg D T, Delgado H E, Martin D C, Sankaran R M, Rumbach P, Bartels D M, Go D B 2015 *Spectrochim. Acta, Part B* **6** 7248
- [21] Elg D T, Delgado H E, Martin D C, Sankaran R M, Rumbach P, Bartels D M, Go D B 2021 *Spectrochim. Acta, Part B* **186** 106307
- [22] Lee S, Kang H, Kim M, Yun G 2025 *Plasma Processes Polym.* **22** 70005
- [23] Yang J S, Pai D Z, Chiang W H 2019 *Carbon* **153** 315
- [24] Lim S Y, Shen W, Gao Z 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 362
- [25] Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, Chen P 2015 *Small* **11** 1620
- [26] Adhikari B C, Lamichhane P, Lim J S, Nguyen L N, Choi E H 2021 *Results Phys.* **30** 104863
- [27] Mariotti D, Sankaran R M 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 323001
- [28] Adhikari E R, Samara V, Ptasinska S 2019 *Biol. Chem.* **400** 93
- [29] Zhang Y, Wang Y L, Feng X T, Zhang F, Yang Y Z, Liu X G 2016 *Appl. Surf. Sci.* **387** 1236
- [30] Ma Y P X, Wang R Y, Qin X R, Zhang Q, Zhong X X 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 475202
- [31] Kim K, Chokradjaroen C, Saito N 2020 *Nano Ex.* **1** 020043
- [32] Mohammadzaheri M, Siahpoush V, Asgari A 2022 *Plasma Processes Polym.* **19** 2200089
- [33] Zhang Y Q, Liu X Y, Fan Y, Guo X Y, Zhou L, Lv Y, Lin J 2016 *Nanoscale* **8** 15281
- [34] Ma Y P X, Wang R Y, Qin X R, Zhang Q, Zhong X X 2024 *Plasma Processes Polym.* **22** 2400168
- [35] Park S Y, Lee C Y, An H R, et al. 2017 *Nanoscale* **9** 9210
- [36] Zhang Q, Wang F Q, Liu J L, et al. 2024 *Nano Lett.* **24** 13819
- [37] Weerasinghe J, Scott J, Deshan A D K, et al. 2022 *Adv. Mater. Technol.* **7** 2100586
- [38] Zhou Z J, Song J B, Nie L M, Chen X Y 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6597
- [39] Wang R Y, Shen J Y, Ma Y P X, et al. 2024 *Plasma Processes Polym.* **21** 2300174
- [40] Li C X, Yu C, Wang C F, Chen S 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 6307
- [41] Thakur M K, Fang C Y, Yang Y T, et al. 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 28550
- [42] Kurniawan D, Anjali B A, Setiawan O, Ostrikov K K, Chung Y G, Chiang W H 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 1670

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

Research progress of preparation, modification, and optical performance regulation of carbon quantum dots based on plasma electrochemistry method*

SHAO Huiwu GAO Shuo WANG Ruoyu MA Yupengxue[†]
ZHANG Qing[‡] ZHONG Xiaoxia^{††}

(Key Laboratory for Laser Plasmas (Ministry of Education), State Key Laboratory of Photonics and Communications,

School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 31 August 2025; revised manuscript received 22 September 2025)

Abstract

Carbon quantum dots, as an emerging zero-dimensional carbon-based nanomaterial, have shown great potential applications in fields such as biomedicine, sensing detection, and LED lighting due to their excellent photoelectric properties, good biocompatibility, and ease of functionalization. Traditional synthesis methods like hydrothermal and microwave approaches often face challenges such as harsh reaction conditions, long reaction times, high energy consumption, and difficulties in controlling the optical properties of the products. The plasma electrochemistry method, which utilizes reactions between carbon source molecules and high-density electrons, ions, photons, and reactive radicals generated during the interaction of plasma with liquid, can efficiently drive the rapid synthesis and modification of carbon quantum dots. This method possesses the advantage of tunable multiple reaction parameters under mild conditions, providing a novel research method for synthesizing and modifying carbon quantum dots. This article first elucidates the growth mechanism of carbon quantum dots synthesized via plasma electrochemical methods and highlights the unique advantages of this approach in controlling product properties by regulating multidimensional parameters. Then, it reviews research progress of the regulation of the fluorescence quantum yield and wavelength of carbon quantum dots based on the adjustment of plasma reaction parameters. Finally, this article presents the application progress and prospects of plasma-prepared and plasma-modified carbon quantum dots in biomedicine, optoelectronic devices, pH sensing, and other fields.

Keywords: plasma electrochemistry, carbon quantum dots, fluorescence quantum yield, fluorescence emission wavelength

PACS: 52.40.Hf, 52.77.-j, 52.80.Wq, 82.33.Xj

DOI: 10.7498/aps.74.20251183

CSTR: 32037.14.aps.74.20251183

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12575272, 12175141, 12305281), the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant Nos. 21ZR1435200, 23ZR1435000), and the Start-up Program for New Young Teachers of Shanghai Jiao Tong University, China (Grant No. 23X010502152).

[†] Corresponding author. E-mail: mypxue@sjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: qingzhang@sjtu.edu.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: xxzhong@sjtu.edu.cn



基于等离子体电化学法的碳量子点制备、改性及其光学性能调控研究进展

邵徽武 高硕 王若愚 马雨 彭雪 张卿 钟晓霞

Research progress of preparation, modification, and optical performance regulation of carbon quantum dots based on plasma electrochemistry method

SHAO Huiwu GAO Shuo WANG Ruoyu MA Yupengxue ZHANG Qing ZHONG Xiaoxia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 205206 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251183

CSTR: 32037.14.aps.74.20251183

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251183>

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

氩/氧等离子体处理对纳米金刚石/石墨烯复合薄膜的微结构和电化学性能的影响

Effects of argon/oxygen plasma treatment on microstructure and electrochemical properties of nanodiamond/graphene composite films

物理学报. 2025, 74(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250339>

超小晶粒锡掺杂CsPbBr₃蓝光量子点的合成及其光学性能研究

Synthesis and optical properties of ultra-small Tin doped CsPbBr₃ blue luminescence quantum dots

物理学报. 2022, 71(4): 047401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211895>

基于电化学-应力耦合模型的锂离子电池硅/碳核壳结构的模拟与优化

Simulation and optimization of silicon/carbon core-shell structures in lithium-ion batteries based on electrochemical-mechanical coupling model

物理学报. 2021, 70(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210455>

碳离子穿过氢等离子体的电荷态演化理论研究

Theoretical study on charge-state evolution of carbon ions passing through hydrogen plasma

物理学报. 2025, 74(18): 185203 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250668>

螺旋波等离子体制备多种碳基薄膜原位诊断研究

In-situ diagnosis of Ar/CH₄ helicon wave plasma for synthesis of carbon nanomaterials

物理学报. 2021, 70(9): 097201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201809>

单个CsPbBr₃钙钛矿量子点的荧光闪烁特性

Photoluminescence blinking properties of single CsPbBr₃ perovskite quantum dots

物理学报. 2021, 70(20): 207802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210908>