

# 压电驱动脉动混合可控合成金纳米粒子

刘国君, 杨旭豪, 刘建芳, 杨志刚, 李新波, 赵 天

(吉林大学, 吉林 长春 130025)

**摘 要:** 在用柠檬酸钠作还原剂还原氯金酸的基础上, 提出了一种压电驱动式脉动微混合可控合成金纳米粒子的制备方法。分析了金纳米粒子的合成机理及脉动微混合的工作原理。针对不同的浓度比( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:\text{HAuCl}_4$ )和脉动混合频率设计并开展了相关金纳米粒子可控合成试验, 利用紫外可见分光光度计和透射电子显微镜对所得样品的光学特性、粒子粒径、粒子偏差及单分散性进行了表征, 分析了浓度比和频率对试验结果的影响。结果表明: 利用压电驱动式脉动微混合法, 通过控制两相制剂的浓度比和脉动混合频率, 一定程度上可以实现金纳米粒子的可控合成。

**关键词:** 金纳米粒子; 脉动混合; 可控合成; 压电

**中图分类号:** TG146.3<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)06-1625-06

金纳米粒子因受体积效应、表面效应、量子隧道效应、生物亲和性及特殊的稳定性等因素的影响, 在力学、磁学、热学、光学和电子学等性质上明显不同于宏观金属块体<sup>[1-7]</sup>。在生物技术、微电子、制药、医疗、光声成像和农业等领域有着广阔的应用前景<sup>[8-11]</sup>, 因而也引发了人们对其制备技术与理论的广泛研究。

近几年来国内外出现了许多新型合成金纳米粒子的方法及研究。I. K. Sen 等用食用菌菇提取液与四氯金酸反应制备出了粒径分布均一、单分散性良好的金纳米粒子, 后续又研究发现所制得的金纳米粒子在将有毒污染物硝基酚降解为氨基酸的过程中表现出了优秀的催化性能<sup>[12]</sup>; K. Salman 等学者用胰岛素作为还原剂, 人血清白蛋白作封端剂在可控条件下制备出了单分散性良好的 8~35 nm 的金纳米粒子<sup>[13]</sup>; 学者 M. V. Sujitha 等人利用柑橘属植物的水提物既作还原剂又作稳定剂, 采用绿色合成法简单、快速、环保地制备出了单分散性良好的金纳米粒子, 并发现在柑橘属植物当中使用柠檬水提物的效果为最佳<sup>[14]</sup>; 重庆大学的夏之宁等人区别传统制备金纳米粒子的方法从建立新的合成方法出发, 分别利用微波辅助加热法和水热反应法, 合成了几种具有不同性质的金纳米粒子, 对合成条件进行了优化, 并对金纳米粒子的性质进行了表征<sup>[15]</sup>。

关于金纳米粒子制备工艺迄今为止已有多种成熟的方法, 其中液相法因反应时间短、操作简便、成本低而被广泛应用。在液相法的众多方法中又属氯金酸的柠檬酸钠水相还原法是最为经典成熟的<sup>[16]</sup>, 在该法

基础上, 国内外学者开始采用微流体混合器进行合成金纳米粒子, 但多采用注射泵驱动被动混合的方法<sup>[17-19]</sup>。本工作提出一种压电驱动式脉动微混合可控合成金纳米粒子的制备方法, 结合紫外可见光谱及 TEM 测试结果, 研究了不同浓度比及脉动混合频率对实验结果的影响。

## 1 金纳米粒子的合成机理

液相法合成金纳米粒子一般经过金原子析出、成核与长大 3 个过程。其合成机理可由图 1 来描述。在还原剂(如: 柠檬酸钠)与前驱体(如: 四氯金酸)混合初期, 随着前驱体被还原, 金原子浓度增加(阶段 I); 当金原子的浓度高于临界超饱和度时(阶段 II), 金原子聚集而形成成为晶核; 随着晶核的数量增加

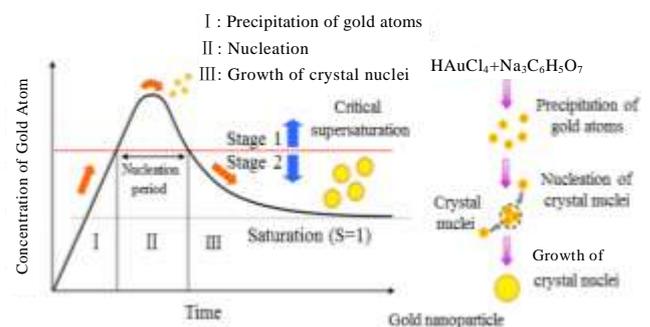


图 1 金纳米粒子的合成机理示意图

Fig.1 Schematic illustration of synthesis mechanism of gold nanoparticles

收稿日期: 2015-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(51375207)

作者简介: 刘国君, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 吉林大学机械科学与工程学院, 吉林 长春 130025, E-mail: gjliu@jlu.edu.cn

而消耗大量金原子后，金原子浓度下降进入临界超饱和度以下(阶段III)，晶核数不再增加而进入长大过程，当金离子反应用尽后，晶核停止生长而形成最终的金纳米粒子。由这个反应过程可以看出，控制阶段 I 和阶段 II 显得尤为重要，I、II 阶段混合效果的好坏将直接影响着粒径的均一性和粒子生成的数量。要获得形貌一致、尺寸偏差小的金纳米粒子，就需要调整两相制剂的成分比例与浓度、调控混合反应效率从而实现金纳米粒子的可控合成。可见微流体反应过程的可控化是获取粒径均匀、形貌规整金纳米粒子的重要条件。

### 2 压电驱动脉动微混合的工作原理

脉动微混合方法是一种非常高效的流体主动混合方法<sup>[20]</sup>，其工作原理如图 2 所示。图 2a 所示的脉动式微流体混合系统包括两个结构与功能完全相同的压电微泵（驱动源）和一个 Y 型微混合器，通过调节微泵驱动信号的电压、频率、相位等可实现 Y 型微混合器的多种混合模式如层流混合、混沌对流混合及紊流混合等（图 2b 所示）。当输入两微泵的正弦波信号之间相位差为 180° 时，A 溶液（如四氯金酸）和 B 溶液（如柠檬酸钠）被交叉脉动式泵入 Y 型微混合器中，从而产生两流体脉动层，两流体的接触面积和接触机会就会增大，使得 2 种液体能够充分接触混合反应，大大提高了混合效果。

区别于传统的大剂量、搅拌式<sup>[6, 16, 21]</sup>混合制备以及利用微反应器被动式混合反应<sup>[22]</sup>制备金纳米粒子方法，利用压电驱动脉动微混合具有操作简单（调节压电泵流量、频率、相位可实现不同混合模式）、反应物用量小、速度快等特点，使液相还原法制备相关纳米粒子实现连续化、微型化成为可能。

### 3 实 验

试剂：四氯金酸  $\text{HAuCl}_4$ （前驱体）、柠檬酸钠  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ （还原剂）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）等均为分析纯试剂，购自国药集团化学试剂有限公司；实验用水为去离子水。

仪器：UV-2501 PC 紫外可见光谱仪（日本，岛津公司），TECNAI-12 透射电镜（TEM，荷兰，飞利浦公司），自制压电微泵，自制微混合器，BHW-05A 型恒温加热平台，电源。

实验方案简图如图 3a 所示，用精密电子秤分别配制 100 mL 浓度为 1 mmol/L 的四氯金酸溶液、各 100 mL 的 0.5, 1.5 及 4.5 mmol/L 的柠檬酸钠溶液、100 mL 的 0.3 mmol/L 的 CTAB 溶液，实验所用玻璃仪器都用

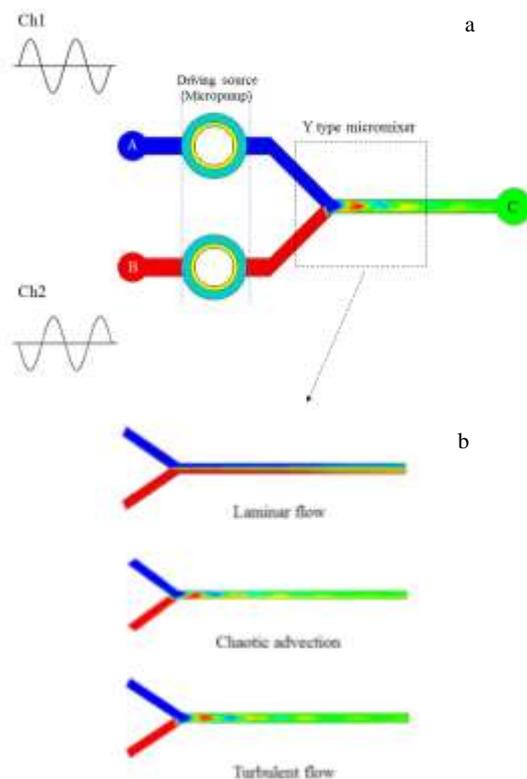


图 2 脉动式微混合工作原理示意图  
Fig.2 Schematic diagram of pulsed micromixing

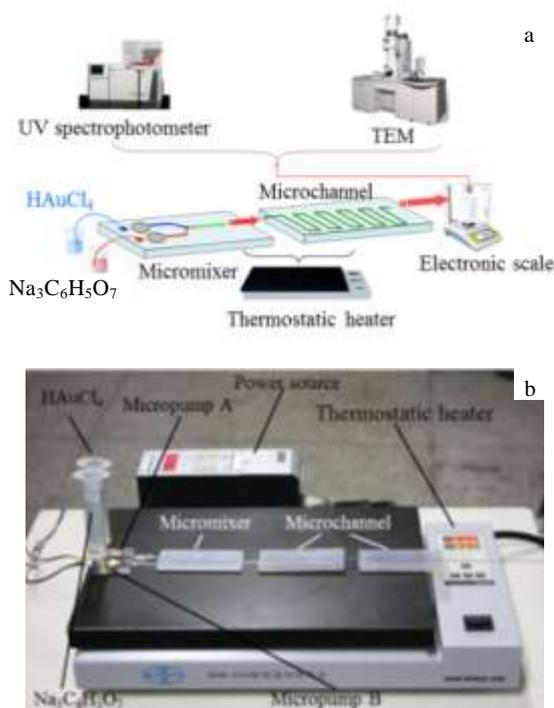


图 3 可控合成金纳米粒子实验方案及实物图  
Fig.3 Experimental scheme (a) and testing photo (b) of controlled synthesis of gold nanoparticles

王水浸洗，再用去离子水冲洗干净，烘干备用，实验用3个压电微泵及微混合器在实验前利用泵送去离子水以达到清洗的目的。温控平台调节温度为100℃，泵CTAB的压电微泵调节电压为30V，频率为200Hz保持不变。四氯金酸和柠檬酸钠溶液被交替泵入微混合器中实现脉动混合，混合反应溶液经反应流道后制得金溶胶，其中微混合器和反应流道均位在恒温加热平台上。本工作根据频率、浓度比的不同共得到5组溶胶样品，使用紫外可见分光光度计检测各溶胶样品的紫外可见吸收光谱，使用透射电子显微镜表征其样貌，最后对结果进行紫外可见吸收光谱和TEM分析，实验实物图如图3b所示。

## 4 结果与讨论

### 4.1 实验结果

根据微泵频率 $f$ 和浓度比 $R$ (柠檬酸钠:四氯金酸)的不同所做的5组实验编号及通过实验所测得的结果如表1所示。(其中 $\lambda_m$ 为最大吸收波长、 $\alpha_m$ 为最大吸光度、PWHM为半峰宽、 $\sigma$ 为粒径标准偏差、 $\bar{n}_m$ 为粒子平均粒径)。

### 4.2 不同浓度比对金溶胶紫外可见光谱及粒子形貌的影响

将压电微泵频率调为300Hz(即脉动混合频率)，入口流量为4mL/min，配制100mL浓度为1mmol/L的四氯金酸溶液，浓度为0.5, 1.5, 4.5mmol/L的柠檬酸钠溶液，分别得到4、3和5号金溶胶样品，其紫外可见光谱图如图4所示。由图可看出随着还原剂浓度的增加，样品的吸光度呈显著下降趋势，最大吸光度 $\alpha_m$ 从1.0191下降到0.6804再到0.0163，而吸光度则表示了样品中粒子浓度的大小，这说明了4号样品中金纳米粒子的浓度最大，3号次之，5号最小。从5号曲线可以看出其溶液中粒子浓度几乎为零，分析原因认为，柠檬酸钠与四氯金酸浓度比 $R=4.5:1$ 时，溶液中柠檬酸钠相对四氯金酸的量过大，使得溶液中 $\text{Na}^+$ 浓度过大，与金纳米粒子表面吸附的柠檬酸根负电荷发生中和，致使金粒子发生团聚沉降只剩下极少量单分散粒子，因此溶液中粒子浓度接近于零。从表1

及图4可以看出：随着 $R$ 增大，样品的最大吸收波长 $\lambda_m$ 从543nm蓝移至524nm再红移至580nm，半峰宽PWHM从126nm下降到84nm再急剧增加到440nm。从图5中的数码照片也可看出所制备的金溶胶的颜色从紫红色到淡粉红色再到无色，这与溶胶样品的粒子浓度及紫外可见光谱结果一致。

不同 $R$ 条件下所制备的金纳米粒子的TEM照片、数码照片及粒径分布直方图如图5所示。当 $R=0.5:1$ 时，所制备的金纳米粒子只有少量球形或似球形粒子存在，粒子的平均粒径和标准偏差为 $(51.6\pm 8.12)$ nm；当 $R=1.5:1$ 时，所得颗粒大多呈球形或似球形，粒子表现出了良好的单分散性，粒子平均粒径和标准偏差为 $(21.6\pm 4.83)$ nm；当 $R=4.5:1$ 时，粒子大多数均为不规整形状或三角形，也有极少数球形粒子存在，粒子团聚现象严重，其平均粒径和标准偏差为 $(21.5\pm 5.77)$ nm。可以看出4号样品的粒子平均粒径要远大于3、5号，推其原因认为当 $R=0.5:1$ 时溶液中吸附在金颗粒上的大多为氯金酸根，其表面电势差较小易产生聚集现象，因此可以判断出其TEM照片上的颗粒应该是金纳米粒子的不规则聚集体。通常情况下，样品的 $\lambda_m$ 值越大，则样品中纳米粒子的平均粒径也越大，但在本实验中对比3、5号发现，5号 $\lambda_m$ 值明显大于3号而两者粒径大小却几乎一样。出现该“反常”现象说明3号样品中柠檬酸钠的量相对四氯金酸的量比较适宜，金颗粒表面吸附的柠檬酸根较多，使得其表面电势差较大，颗粒间静电斥力较大，粒子的单分散性较好；而5号样品中柠檬酸钠相对四氯金酸的量过量，体系中钠离子浓度大大中和了金颗粒表面的柠檬酸根，大大减小了其表面的静电斥力，引起金溶胶发生团聚沉降只剩下少量分散的金颗粒，故两者粒子平均粒径并无太大差别。最后可以从实验结果看

表1 5组实验结果

Table 1 Five groups of experimental results

No.	$f/\text{Hz}$	$R$	$\lambda_m/\text{nm}$	$\alpha_m$	PWHM/nm	$\sigma/\text{nm}$	$\bar{n}_m/\text{nm}$
1	100	1.5:1	534	0.852	96	6.08	25.8
2	200	1.5:1	532	1.0191	90	5.47	28.6
3	300	1.5:1	524	0.6804	84	4.83	21.6
4	300	0.5:1	543	1.0191	126	8.12	51.6
5	300	4.5:1	580	0.0163	440	5.77	21.5

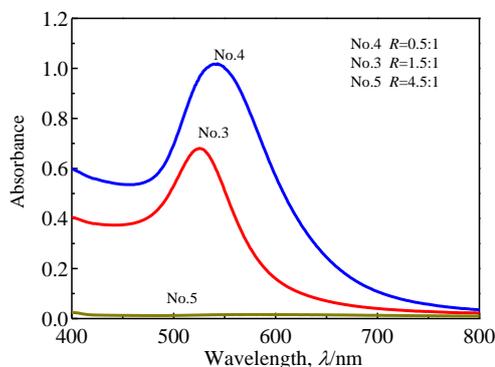


图4 不同浓度比时金胶体的紫外可见吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of gold colloids at different concentration ratios

出 3 号样品的粒子标准偏差在三者之中最小，因此综合粒子的尺寸、形貌、单分散性及偏差来看，3 号  $R=1.5:1$  时所制备的溶胶最好<sup>[21]</sup>。

综合比较不同浓度比条件下合成的金纳米粒子实验结果，结合以往的研究文献报道<sup>[6,16,21,23]</sup>，进一步证实了浓度变化对合成均一的金纳米粒子的影响。作为还原剂的用量，无论是柠檬酸钠还是鞣酸，浓度过低，合成后的粒径较大，而后随着还原剂的浓度增加，粒径先减小后增大，当还原剂用量过大时，因导致金溶胶发生团聚和沉降，平均粒径又减小。

### 4.3 脉动混合频率对金溶胶紫外可见光谱及粒子形貌的影响

图 6 显示出柠檬酸钠溶液浓度为 1.5 mmol/L、混合皿入口流量为 4 ml/min 时不同微泵工作频率（即：脉动混合频率）下的紫外可见光谱图，1、2 和 3 号金溶胶样品分别对应频率为 100，200 和 300 Hz。从图中可以直观的看出，三者的吸光度均随着波长的增加

呈先增大后减小的趋势，2 号曲线位于最上方，3 号最下，1 号位于两者之间，这说明三者样品中金纳米粒子浓度大小排序为 2 号>1 号>3 号。1、2、3 号的最大吸收波长  $\lambda_m$  分别为 534, 532 和 524 nm，因此 1、2、3 号样品中的金纳米粒子展示了典型金溶胶所特有的光学特征，即最大吸收波长在 500~550 nm 可见光区产生表面等离子共振吸收<sup>[6]</sup>。此外，由图 6 及表 1 还可得到三者的半峰宽 PWHM 大小分别为 1 号 96 nm、2 号 90 nm 和 3 号 84 nm，通常情况下半峰宽越窄则粒径分布也越窄<sup>[16]</sup>，因此推测粒径标准偏差 3 号最小，1 号最大，这一推测在 TEM 观察中得到了进一步证实。

图 7 是微泵不同频率  $f$  条件下分别制备的金纳米粒子的 TEM 照片、数码照片及其粒径分布图。从图中的数码照片可以看出 1 号样品颜色为粉红色，2 号为红色，3 号为淡粉红色，这证实了上述紫外可见光谱分析的准确性。1 号 100 Hz 条件下合成的金纳米粒子平均粒径及标准偏差为  $(25.8 \pm 6.8)$  nm，2 号 200 Hz 条件下其平均粒径和标准偏差为  $(28.6 \pm 5.47)$  nm，3 号 300 Hz 条件下其平均粒径和标准偏差为  $(21.6 \pm 4.83)$  nm。从 TEM 照片上来看，1 号制备的金纳米粒子大部分均不规则或呈三角形形状且粒子单分散性较差；2 号粒子表现出了良好的单分散性，但从图中也可以直观的看出球形或似球形粒子所占比率并没有达到期望的数值；3 号粒子的球形度较 1、2 号粒子的球形度最好，绝大多数的粒子均为球形且溶胶中的金纳米粒子大部分也处于良好的单分散状态。因 300 Hz 条件下所制备的粒子粒径和偏差较小，有着较好的粒子单分散性，球形度最好且混合时间最短，所以不难看出 300 Hz 条件下金纳米粒子的混合效果最好，这也与前期试验仿真分析的结果基本相一致<sup>[24]</sup>。对于出现上述结果的原因，分析认为在入口流量和工

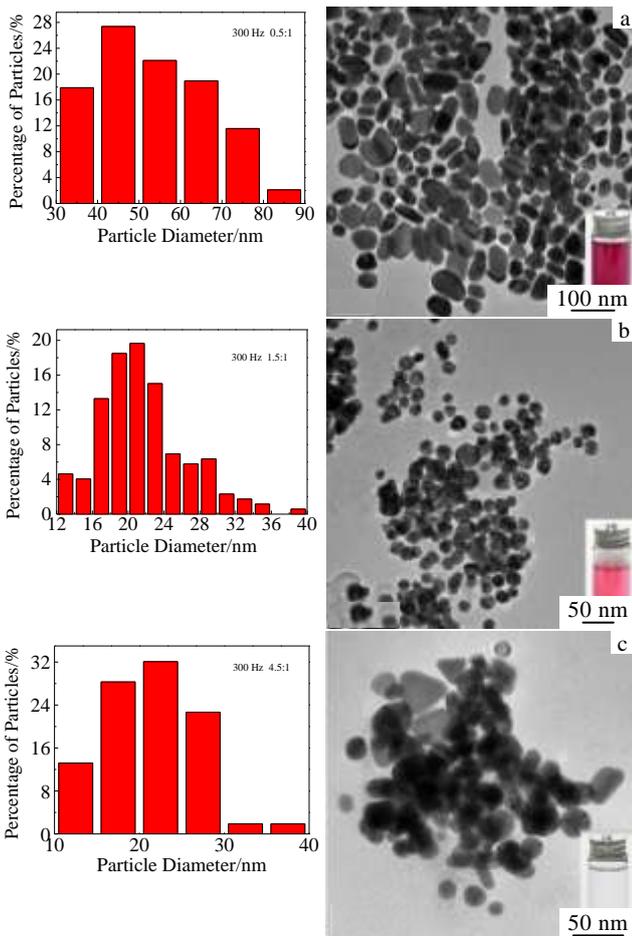


图 5 不同浓度比时金纳米粒子的粒径分布图和 TEM 照片  
Fig.5 Histograms and TEM micrographs of gold nanoparticles at different concentration ratios: (a)  $R=0.5:1$ , (b)  $R=1.5:1$ , and (c)  $R=4.5:1$

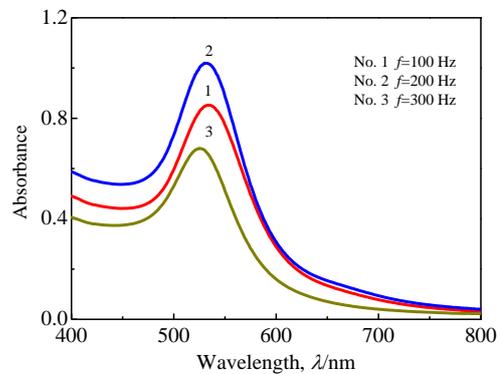


图 6 不同频率时金胶体的紫外可见吸收光谱图  
Fig.6 UV-Vis absorption spectra of gold colloids at different frequencies

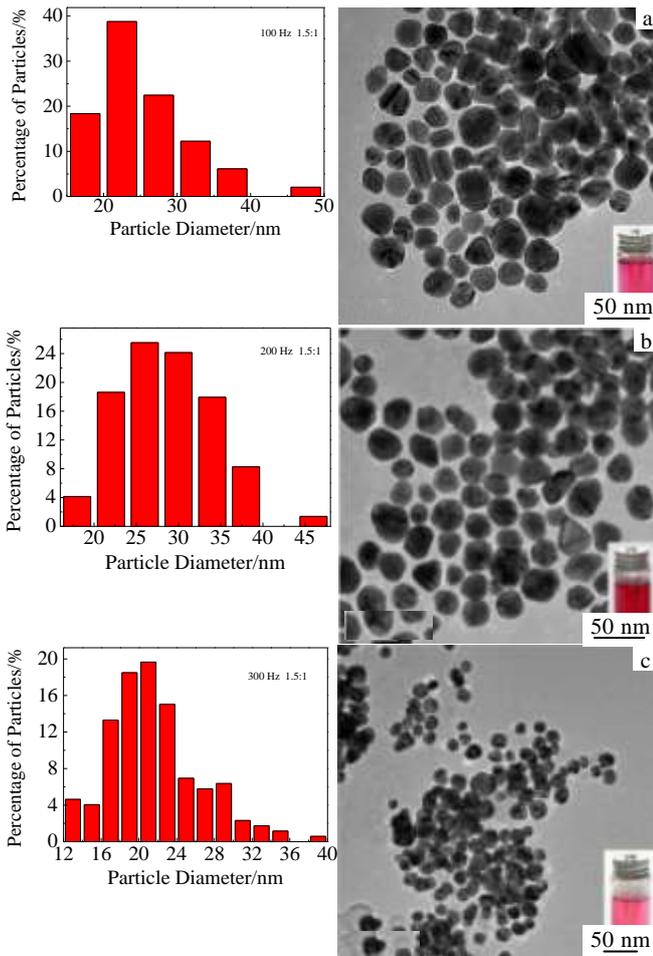


图 7 不同频率时金纳米粒子的粒径分布图和 TEM 照片

Fig.7 Histograms and TEM micrographs of gold nanoparticles at different frequencies: (a)  $f=100$  Hz, (b)  $f=200$  Hz, and (c)  $f=300$  Hz

作频率范围一定的情况下, 工作频率越大, 泵入 Y 型流道中产生的两流体脉动层就越薄, 四氯金酸和柠檬酸钠 2 种液体的接触面积和机会就会增大, 2 种液体也就更能够充分接触混合反应, 这样就使得所制备的金纳米粒子不容易发生团聚, 得到的金纳米粒子的球形度也就越好, 粒子的尺寸偏差也就更小。此外, 一定范围内工作频率的增大还缩短了 2 种液体的混合时间, 提高了溶液的混合效率。2 种溶液的充分接触、混合及反应, 使得整个体系反应物浓度较均一, 这对于制备出形貌和单分散性良好稳定的金溶胶至关重要。

## 5 结 论

1) 在其他条件如混合入口流量、脉动混合频率及微混合流道结构等相同的情况下, 对于两相制剂不同浓度比所制得金溶胶的粒子形貌、尺寸、偏差及单分

散性也不相同, 并存在一个最佳浓度比。

2) 该方法中脉动混合频率对所制备的金纳米粒子的影响至关重要, 不同的频率有着不同的混合效果。通过适当调节频率, 可使得 2 种液体接触面积和机会增大并缩短混合时间从而获得形貌均一、分散性好及稳定性佳的金纳米粒子。

3) 通过合理调节脉动混合频率和两相制剂的浓度比等参数, 发现使用本方法所合成的金纳米粒子的性质达到了预期的试验效果, 因此利用压电驱动式两相脉动混合可控合成金纳米粒子的方法具有可行性。

## 参考文献 References

- [1] Wang Yongkang (王永康), Wang Li (王立). *Science and Technology of Nanomaterials*(纳米材料科学与技术)[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2002: 35
- [2] Gu Ning (顾宁), Fu Degang (付德刚), Zhang Haiqian (张海黔) *et al. Nanotechnology and Application*(纳米技术与应用)[M]. Beijing: Posts and Telecom Press, 2002: 16
- [3] Shedbalkar U, Singh R, Wadhvani S *et al. Advances in Colloid and Interface Science*[J], 2014, 209: 40
- [4] Zhang B, Ye X C, Dai W *et al. Nanotechnology*[J], 2006, 17(2): 385
- [5] Zhang Zhikun (张志焜), Cui Zuolin (崔作林). *Nanotechnology and Nanomaterials*(纳米技术与纳米材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 14
- [6] Dai Jingtao(戴兢陶), Zhu Jing(朱靖), Yang Jinming(杨锦明) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报)[J], 2011, 27(2): 308
- [7] Zhou Zeyuan(周泽渊), Yu Shuxiang(于淑湘), Jiang Yong(姜永) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(2): 350
- [8] Hamouda I M. *Journal of Biomedical Research*[J], 2012, 26(3): 143
- [9] Donaldson K, Stone V, Tran C L *et al. Nanotoxicology*[J], 2004, 61: 727
- [10] Chen L C, Wei C W, Souris J S *et al. Journal of Biomedical Optics*[J], 2010, 15(1): 016 010
- [11] Mieszawska A J, Mulder W J M, Fayad Z A *et al. Mol Pharmaceutics*[J], 2013, 10(3): 831
- [12] Sen I K, Maity K, Islam S S *et al. Carbohydrate Polymers*[J], 2013, 91(2): 518
- [13] Salman K, Danish S M, Mohd S *et al. Advanced Science Letters*[J], 2014, 20(5-6): 1061
- [14] Sujitha M V, Kannan S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*[J], 2013, 102: 15

- [15] Du Juan(杜娟). *Gold Nanoparticles Synthesized by Microwave-assisted Heating Method and Hydrothermal Method and Its Applications in Spectral Analysis* (金纳米粒子微波及水热反应合成研究及其在光谱分析中的应用)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013
- [16] Peng Jucun(彭菊村), Lu Qianghua(卢强华), Wu Boying(吴波英). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 954
- [17] Shang Yunsheng(商运生), Ma Yuhong(马育红), Yang Wantai(杨万泰). *Journal of Beijing University of Chemical Technology, Natural Science*(北京化工大学学报,自然科学版)[J], 2010, 37(6): 70
- [18] Yang S Y, Cheng F Y, Yeh C S *et al. Microfluid Nanofluid*[J], 2010, 8: 303
- [19] Stride E, Pancholi K, Edirisinghe M J *et al. J R Soc Interface*[J], 2008, 5: 807
- [20] Uchida Y, Sugano K, Tsutiya T *et al. Microfluid Nanofluid*[J], 2010, 9(6): 1165
- [21] Mao Bin(毛斌), Liu Bin(刘斌), Wang Yunfu(王运福) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(3): 515
- [22] Wagner J, Tshikhudo T R, Köhler J M. *Chemical Engineering Journal*[J], 2008, 135S: S104
- [23] Zheng Haixia(郑海霞), Huang Boneng(黄博能), Hu Junman(胡君曼) *et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis* (北京大学学报,自然科学版) [J], 2011, 47(5): 777
- [24] Zhao Tian(赵天), Yang Zhigang(杨志刚), Liu Jianfang(刘建芳) *et al. Optics and Precision Engineering* (光学精密工程)[J], 2014, 22(4): 904

## Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles Using Pulsed Mixing Based on Piezoelectric Actuation

Liu Guojun, Yang Xuhao, Liu Jianfang, Yang Zhigang, Li Xinbo, Zhao Tian

(Jilin University, Changchun 130025, China)

**Abstract:** On the basis of sodium citrate as a reducing agent to reduce chloroauric acid, a synthesis-controlled method of gold nanoparticles was presented, i.e. the pulsed micromixing technology actuated by PZT actuators. The synthesis mechanism of gold nanoparticles and working principle of pulsed micromixing were analyzed. According to different concentration ratios ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:\text{HAuCl}_4$ ) and pulsed mixing frequency, the relevant controlled synthesis tests of gold nanoparticles were designed and carried out. The characteristics of the obtained specimen including optical properties, particle size, particle deviation and monodispersity were characterized using UV-Vis and TEM. The effect of concentration ratio and frequency on the test results was analyzed. The results show that controlled synthesis of gold nanoparticles can be realized using the pulsed micromixing method based on piezoelectric actuation, by controlling the concentration ratio of two preparations and pulsed mixing frequency.

**Key words:** gold nanoparticles; pulsed mixing; synthesis-controlling; PZT

---

Corresponding author: Yang Xuhao, Master, College of Mechanical Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, P. R. China, E-mail: xuhaoyang13@163.com