

# 微流体反应器制备金纳米粒子的研究

商运生 马育红 杨万泰\*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 利用全聚合物微流体反应器,在紫外光照射下制备了金纳米粒子。采用紫外-可见吸收光谱、激光粒度分析仪、高分辨透射电镜等对柠檬酸钠-氯金酸微流体光化学反应体系进行了表征,并考察了注射泵的流速、柠檬酸钠与氯金酸的浓度比、紫外辐射强度对金纳米粒子产率和粒径大小的影响。结果表明,得到的金纳米粒子最小粒径约 20 nm;金纳米粒子的产率随注射泵流速的增大而上升,但是随柠檬酸钠与氯金酸浓度比的增大和紫外辐射强度的增强而减弱;金纳米粒子的粒径随注射泵流速的增大和紫外辐射强度的增强而减小,但是在柠檬酸钠与氯金酸浓度比小于 16 时,粒径变化不大,当柠檬酸钠与氯金酸浓度比大于 16 时,粒径迅速增大。

**关键词:** 微流体反应器;光化学反应;金纳米粒子;产率

**中图分类号:** O614.12

## 引 言

金纳米粒子由于具有独特的光学性质和良好的化学稳定性,在纳米电子学<sup>[1]</sup>、催化<sup>[2]</sup>、传感器<sup>[3]</sup>、超分子化学<sup>[4]</sup>、分子生物学<sup>[4]</sup>等诸多领域都具有广阔的应用前景。纳米金是指直径在 1~100 nm 的微小金颗粒。它具有高电子密度、介电特性和催化作用,能与多种生物大分子结合,且不影响其生物活性。由于纳米粒子的形状和尺寸对其性质有很大的影响,因而控制金纳米粒子的形状和尺寸分布,是金纳米粒子合成过程中最重要的任务之一。

传统的制备金纳米粒子的方法包括:氧化还原法<sup>[5]</sup>、晶种法<sup>[6]</sup>和光化学法<sup>[7-8]</sup>等。这些方法的不足之处是金纳米颗粒比较大,分散性不好。近年来人们逐步转向利用微流体反应器来制备金纳米粒子<sup>[9-11]</sup>。微流体反应器减小了反应体积,降低了液层厚度,具有较高的传热和传质效率,能较好地控制金纳米粒子的成核和生长过程,从而有利于控制金纳米粒子的尺寸和分布。到目前为止,微流体反应器制备金纳米粒子的方法主要包括:抗坏血酸与氯金酸之间的氧化还原反应<sup>[9]</sup>和硼氢化钠与氯金酸

之间的氧化还原反应<sup>[10-11]</sup>,尚未有采用光化学方法在微流体反应器里制备金纳米粒子的报道。而在光化学法中,光引发可在室温下进行,且引发效率高,还可简单通过开启和关闭光源控制反应的进行。光引发体系总的活化能低,与其他需要热引发的体系相比,可在较低温度下进行,且反应容易控制。

结合微流体反应器和光反应的优点,本文提出在微流体反应器里采用光化学方法制备金纳米颗粒,研究了注射泵的流速、柠檬酸钠与氯金酸浓度比和紫外辐射强度等工艺条件对金纳米颗粒的尺寸和分布的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

SU-8 2050、丙二醇单甲醚醋酸酯(显影剂),美国 MicroChem 公司;有机玻璃板材,北京有机玻璃厂;双向拉伸聚丙烯(BOPP),20  $\mu\text{m}$  薄膜,北京化工六厂;环氧丙烯酸低聚物(EA),工业纯,天津天骄化工有限公司;2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)、2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO),工业纯,北京英力科技有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、四水合氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,北京化学试剂公司。

### 1.2 主要仪器设备

TS2-60 型注射泵,保定兰格恒流泵有限公司;KW-4A 型匀胶机,中科院微电子所;UV-A(双探头:

收稿日期: 2010-04-16

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划(IRT0706)

第一作者: 男,1984 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

365 和 420 nm) 和 UV-B (254 nm) 型紫外辐射计, 北京师范大学光电仪器厂; 高压紫外灯 (1000 W); 中压紫外灯 (250 W)。

### 1.3 全聚合物基微流体反应器的结构

基于本实验室近些年来在表面化学改性和光化学反应领域的研究成果, 本文设计了一种制备微流体反应器的新方法。首先对基体 PMMA 进行表面改性, 然后旋涂 300  $\mu\text{m}$  厚的 SU-8, 前烘, 曝光, 后烘, 显影和清洗, 制备出微流道图案; 最后打通进出口孔, 采用 1173、TPO、EA、GMA 配置成 UV 快速固化胶, 旋涂 UV 快速固化胶在羟基化改性的 BOPP<sup>[12-14]</sup> 薄膜上, 对微流体图案进行封盖, 形成封闭的结构。

图 1 为封盖之后得到的微流体反应器的示意图。光照区域即对焦口以下的蜿蜒流道, 尺寸为 215 mm  $\times$  300  $\mu\text{m}$   $\times$  300  $\mu\text{m}$ 。

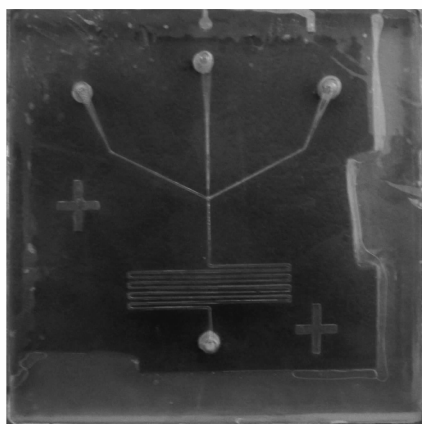


图 1 全聚合物微流体反应器的示意图

Fig. 1 Prototype of a complete polymeric microfluidic reactor

### 1.4 金纳米粒子的制备

分别配制不同浓度的柠檬酸钠水溶液和氯金酸水溶液, 以氯金酸水溶液为中间相, 以柠檬酸钠水溶液为两边相 (氯金酸与柠檬酸钠水溶液体积比为 1:2), 用注射泵分别以不同的流速通入微流体反应器, 在不同的紫外光辐射强度下, 进行光化学反应, 得到金纳米粒子。

### 1.5 金纳米粒子的表征

用 GBC Cintra-20 型紫外-可见光谱仪 (澳大利亚) 测定光反应后样品的紫外-可见吸收光谱, 扫描波长范围 190 ~ 700 nm, 分辨率 0.427 nm。

用 Zetaplus 型激光粒度仪 (美国布鲁克海文仪器公司) 测量金纳米粒子的尺寸和分布。样品测量

之前, 用 0.4  $\mu\text{m}$  滤膜进行过滤。

用 JEM-2010FEF 型高分辨透射电镜 (日本) 观测金纳米粒子的形状、尺寸和分散性。在室温下, 将金纳米微粒溶液滴在喷碳的铜网上进行 HR-TEM 观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同光源对金纳米粒子生成反应的影响

在自然光下, 将溶液分别以 4、8、12 mL/h 下通入微流体反应器, 得到的溶液颜色没有发生变化, 这说明没有金纳米粒子的生成。2 ~ 3 h 后, 溶液颜色略微发生变化, 表明有金纳米粒子生成。这一方面说明自然光下, 微流体反应器没有起到作用, 另一方面也表明自然光下该反应也能发生, 但比较缓慢。

而在紫外光辐照下, 将溶液分别以 4、8、12 mL/h 下通入微流体反应器, 得到的溶液呈现紫红色, 说明生成了金纳米粒子。后续实验发现, 紫外吸收谱图和激光粒度分析结果不随时间而发生改变, 生成的金纳米粒子比较稳定。而紫外吸收谱图和粒度分析随光强发生规律性的变化也说明紫外光辐照下发生的反应为光反应。

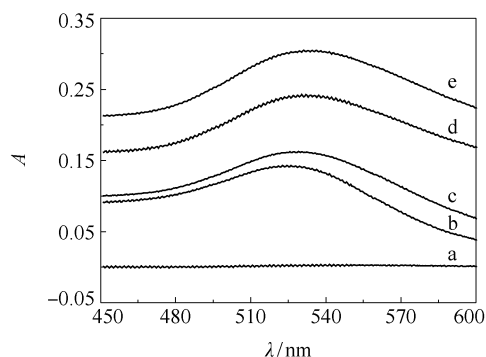
### 2.2 流速对金纳米粒子的影响

#### 2.2.1 产率

配制浓度为  $4.40 \times 10^{-4}$  mol/L 的氯金酸水溶液和  $7.04 \times 10^{-3}$  mol/L 的柠檬酸钠水溶液, 即  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  为 16:1。在紫外辐射 (365 nm) 强度为 2 mW/cm<sup>2</sup> 下, 分别以 4、8、12、16、20 mL/h 的流速通入微流体反应器, 进行光化学反应, 得到金纳米粒子。

图 2 表示流速对金纳米粒子产率的影响。由图 2 可以看出, 在 530 nm 附近有金纳米粒子的特征吸收峰, 金纳米粒子的特征吸收峰强度随流速的增大而提高。由于金纳米粒子的产率与其特征吸收峰强度成正比, 所以金纳米粒子的产率也随流速的增大而提高。这可能是因为 Au(III) 离子的还原过程是以微流体反应器的内表面为成核起始点。当流速比较低时, 成核反应更易在微流体反应器的内表面发生, 并在微流体反应器的内表面聚集, 形成一层薄膜。试验过程中发现在微流体反应器的内表面形成了一层紫色甚至黑色的不透明的薄膜 (如图 3 和图 4 所示)。这一现象支持了上述推测。而当流速较高时, 微流体反应器内表面的反应得以降低, 表面成膜现象得到抑制, 颜色变浅, 金纳米粒子聚集量减

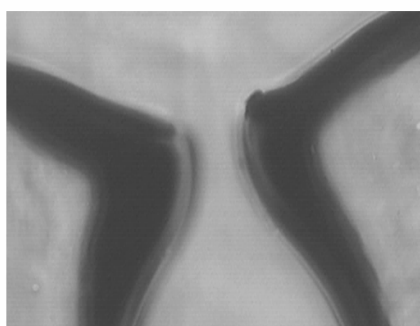
少。结果就可以收集到更多的金纳米粒子,从而紫外-可见吸收峰的强度提高,即产率提高。



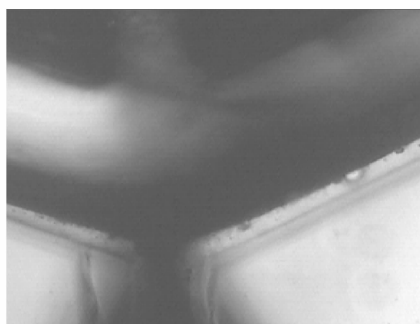
a—4 mL/h; b—8 mL/h; c—12 mL/h; d—16 mL/h; e—20 mL/h

图2 流速对金纳米粒子产率的影响

Fig. 2 Influence of flow rates on the yield of gold nanoparticles



(a) 反应前



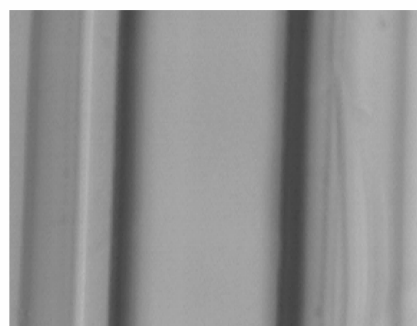
(b) 反应后

图3 流速较低时反应前后微流道对焦口处相差显微镜照片

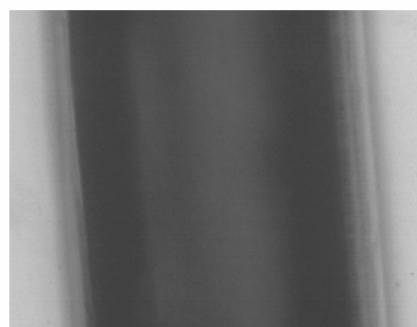
Fig. 3 Optical images of the flow-focusing orifice before and after photoreaction at low flow rates

### 2.2.2 粒径

图5为金纳米粒子粒径与流速的关系示意图。由图5可以看出,随着流速的增大,金纳米粒子的粒径逐渐减小。这是因为流速增大,氯金酸和柠檬酸钠之间可以进行快速有效的混合,进而加速反应,使金纳米粒子的成核速率大于核的增长速率,因而可



(a) 反应前



(b) 反应后

图4 流速较低时反应前后对焦口下方蜿蜒通道的相差显微镜照片

Fig. 4 Optical images of microchannels below the flow-focusing orifice before and after photoreaction at low flow rates

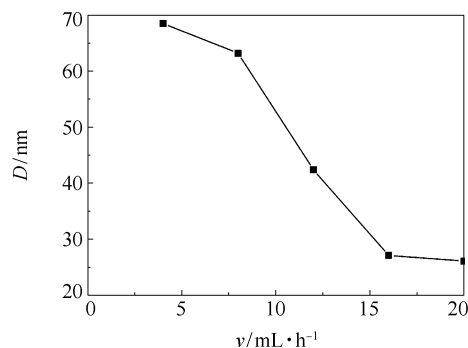


图5 金纳米粒子粒径与流速的关系示意图

Fig. 5 Variation of the gold nanoparticle diameter with flow rate

以得到更多粒径较小的金纳米粒子。

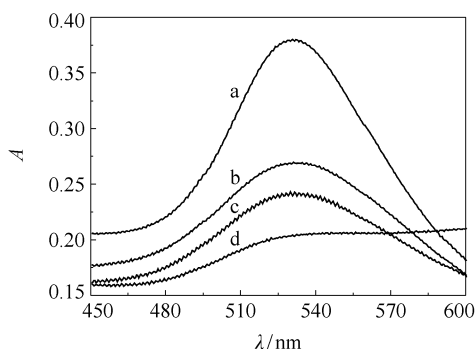
### 2.3 不同柠檬酸钠与氯金酸浓度比对金纳米粒子的影响

配制浓度为  $4.40 \times 10^{-4}$  mol/L 的氯金酸水溶液和浓度分别为  $4.40 \times 10^{-4}$ 、 $1.76 \times 10^{-3}$ 、 $7.04 \times 10^{-3}$ 、 $2.82 \times 10^{-2}$  mol/L 的柠檬酸钠水溶液,即  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  分别为 1:1, 4:1, 16:1, 64:1。在紫外光 (365 nm) 辐射强度为  $2 \text{ mW/cm}^2$  下,以 16 mL/h 流

速通入微流体反应器,进行光化学反应,得到金纳米粒子。

### 2.3.1 产率

图6表示不同柠檬酸钠/氯金酸浓度比对紫外-可见吸收谱图的影响。由图6可以看出,金纳米粒子特征吸收峰强度随反应物浓度比的增大而减弱,这可能是由于随着柠檬酸钠浓度的增大,柠檬酸钠过量,产生的金纳米粒子在其包围下互相粘附,形成络合物,仪器检测到的信号变弱,金纳米粒子的紫外-可见吸收峰强度(530 nm附近)降低,即产率降低。



a—1:1; b—4:1; c—16:1; d—64:1

图6 不同反应物浓度比对金纳米粒子产率的影响

Fig. 6 Influence of the concentration ratio  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$  on the yield of gold nanoparticles

### 2.3.2 粒径

图7表示  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  对金纳米粒子粒径的影响。由图7可以看出,在  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  小于16时,金纳米粒子的粒径随着柠檬酸钠浓度的增大,变化不大。其中当  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  为4:1时,金纳米粒子的粒径最小,效果最好。当  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  超过16:1时,金纳米粒子的粒径迅速增大。由此可见,  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  应在16以下,才能保证获得较小的金纳米粒

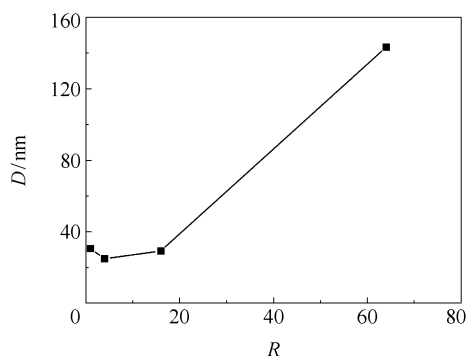


图7 不同反应物浓度比对金纳米粒子粒径的影响

Fig. 7 Effect of the concentration ratio  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$  on the diameter of the gold nanoparticles

子。

由于此体系仅取4个点,还有待进一步验证。

图8为柠檬酸钠/氯金酸浓度比为4:1时,金纳米粒子的高分辨透射电镜(HR-TEM)照片。由图8可以看出,高分辨透射电镜下金纳米粒子的粒径为10 nm左右,与激光粒度分析仪得到的结果有一定差别,这可能是两者统计方法的不同所引起的。

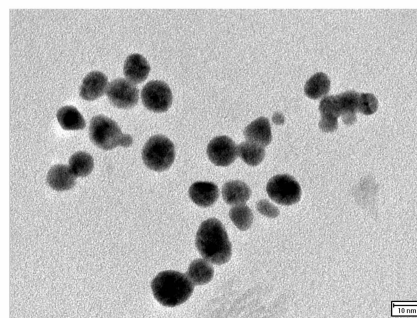


图8 流速为16 mL/h时金纳米粒子的 HR-TEM

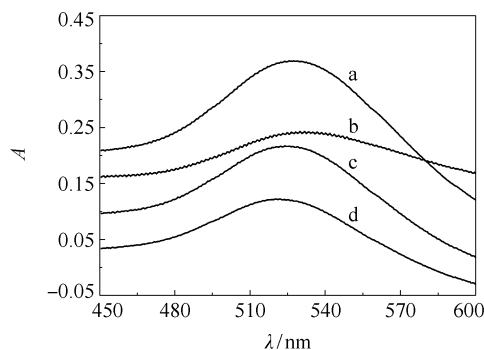
Fig. 8 HR-TEM image of gold nanoparticles prepared at a flow rate of 16 mL/h

### 2.4 紫外辐射强度对金纳米粒子的影响

配制浓度为  $4.40 \times 10^{-4}$  mol/L 的氯金酸水溶液和浓度为  $7.04 \times 10^{-3}$  mol/L 的柠檬酸钠水溶液,即  $c_{\text{柠檬酸钠}}/c_{\text{氯金酸}}$  为16:1。以16 mL/h的流速通入微流体反应器,在紫外光(365 nm)辐射强度分别为1、2、3、4 mW/cm<sup>2</sup>下进行光化学反应,得到金纳米粒子。

#### 2.4.1 产率

图9表示流速为16 mL/h时,紫外辐射强度对金纳米粒子的产率的影响。由图9可以看出随着紫外辐射强度的增大,金纳米粒子的特征吸收峰逐渐



a—1 mW/cm<sup>2</sup>; b—2 mW/cm<sup>2</sup>; c—3 mW/cm<sup>2</sup>; d—4 mW/cm<sup>2</sup>

图9 流速为16 mL/h时紫外辐射强度对金纳米粒子的产率的影响

Fig. 9 Influence of light intensity on the yield of gold nanoparticles at a flow rate of 16 mL/h



减弱。这可能是随着紫外辐射强度的增大,生成金纳米粒子的同时,放出更多的热量,使成核反应更易在微流体反应器的内表面发生,并在微流体反应器的内表面聚集,使金纳米粒子更容易沉积在流道内壁上,从而使溶液中的金纳米粒子数量减少,金纳米粒子的浓度降低,紫外-可见特征吸收峰强度减弱,即产率降低。

#### 2.4.2 粒径

图 10 为流速为 16 mL/h 时,金纳米粒子的粒径与紫外辐射强度的关系示意图。由图 10 可以看出随着紫外辐射强度的增大,金纳米粒子的粒径逐渐减小。可能是因为随着紫外光辐射强度的增大,成核速率较大,核增长得到抑制,所以金纳米粒子的粒径有减小的趋势。

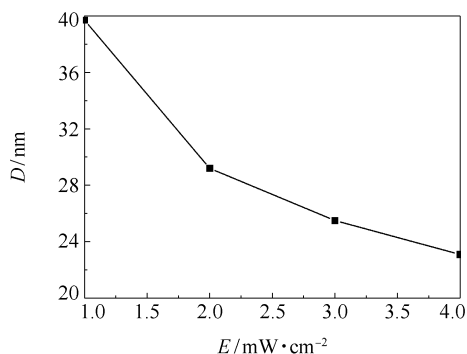


图 10 流速为 16 mL/h 时金纳米粒子粒径与紫外辐射强度的关系示意图

Fig. 10 Dependence of diameters of gold nanoparticles on light intensity at a flow rate of 16 mL/h

### 3 结论

(1) 金纳米粒子的粒径最小约 20 nm。

(2) 金纳米粒子的产率随注射泵流速的增大而增强,随柠檬酸钠与氯金酸浓度比的增大和紫外辐射强度的增强而减弱。

(3) 金纳米粒子的粒径随注射泵流速的增大和紫外辐射强度的增强而减小。但是在柠檬酸钠与氯金酸浓度比小于 16 时,粒径变化不大;当柠檬酸钠与氯金酸浓度比大于 16 时,粒径迅速增大。

#### 参考文献:

[1] Hussain I, Graham S, Wang Z X, et al. Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1–4 nm range using polymeric stabilizers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(47): 16398–

16399.

- [2] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nano-dots and nano-rods[J]. *Journal Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8410–8426.
- [3] Mohamed M B, Volkov V, Link S, et al. The lightning gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 317(6): 517–523.
- [4] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nano-technology[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(1): 293–346.
- [5] 张聪慧, 兰新哲, 刘江. 纳米金溶胶制备研究[J]. 有色金属, 2002, 54(增刊): 62–63.  
Zhang C H, Lan X Z, Liu J. Preparation of gold colloidal sols[J]. *Nonferrous Metals*, 2002, 54(suppl): 62–63. (in Chinese)
- [6] Brown K R, Natan M J. Hydroxylamine seeding of colloidal Au nanoparticles in solution and on surface[J]. *Langmuir*, 1998, 14(4): 726–728.
- [7] 吴泓澄, 董守安, 董颖男, 等. 金纳米粒子的阳光光化学合成和晶种媒介生长[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(1): 10–15.  
Wu H C, Dong S A, Dong Y N, et al. Photochemical synthesis and the seeding-mediated growth of gold nanoparticles under the sunlight radiation[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(1): 10–15. (in Chinese)
- [8] 刘庆业, 覃爱苗, 蒋治, 等. 聚乙二醇光化学法制备金纳米微粒及共振散射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 25(11): 1857–1860.  
Liu Q Y, Tan A M, Jiang Z, et al. Photochemical preparation of Au nanoparticles with polyethylene glycol and its resonance scattering spectral study[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 25(11): 1857–1860. (in Chinese)
- [9] Wagner J, Khler J M. Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(4): 685–691.
- [10] Shalom D, Wootton R C R, Winkle R F, et al. Synthesis of thiol functionalized gold nanoparticles using a continuous flow microfluidic reactor[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(4/5): 1146–1150.
- [11] Tsunoyama H, Ichikuni N, Tsukuda T. Microfluidic synthesis and catalytic application of PVP-stabilized, #1 nm

- gold clusters [J]. *Langmuir*, 2008, 24 (20): 11327 – 11330.
- [12] Yang P, Deng J Y, Yang W T. Confined photo-catalytic oxidation: A fast surface hydrophilic modification method for polymeric materials [J]. *Polymer*, 2003, 44 (23): 7157–7164.
- [13] Yang P, Xie J Y, Yang W T. A simple method to fabricate a conductive polymer micropattern on an organic polymer substrate [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(6): 418–423.
- [14] Zhao H C, Yang P, Deng J P, et al. Fabrication of a molecular-level multilayer film on organic polymer surfaces via chemical bonding assembly [J]. *Langmuir*, 2007, 23 (4): 1810–1814.

## Preparation of gold nanoparticles in a complete polymeric microfluidic reactor under UV irradiation

SHANG YunSheng MA YuHong YANG WanTai

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Gold nanoparticles have been synthesised in a complete polymeric microfluidic reactor under UV irradiation. The dispersions of gold nanoparticles were prepared by photoreaction of sodium citrate with chloroauric acid in aqueous solution and were characterised by UV-Vis absorption spectroscopy, laser particle size analysis and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The effects of various factors, including the flow rates of reactants, the concentration ratio  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$  and UV light intensity, on UV-Vis absorption intensity and diameters of the gold nanoparticles were investigated. The smallest gold nanoparticles obtained had diameters of 20 nm. The yield of gold nanoparticles increased as the flow rates increased, but decreased as  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$  increased and as the UV light intensity increased. The diameter of the gold nanoparticles decreased as flow rates increased and as UV light intensity increased. At low  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$  ( $< 16$ ), the size of the nanoparticles was essentially independent of concentration ratio. However, at higher  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$  ( $> 16$ ), the diameters of the resulting gold nanoparticles increased with increasing concentration ratio  $c_{\text{sodium citrate}}/c_{\text{chloroauric acid}}$ .

**Key words:** microfluidic reactors; photoreaction; gold nanoparticles; yield