

声表面波技术在金纳米粒子可控制备中的应用

刘国君¹, 张炎炎¹, 杨旭豪¹, 李新波², 刘建芳¹, 杨志刚¹

(1. 吉林大学 机械科学与工程学院, 长春 130022; 2. 吉林大学 通信工程学院, 长春 130022)

摘 要: 为了制备优良的金纳米粒子, 提出了一种基于声表面波技术可控制备金纳米粒子的实验方法, 利用声表面波微流控系统对金纳米粒子进行扰动合成, 实现金纳米粒子的可控合成。利用 Matlab 软件对叉指换能器对数进行了参数优化, 设计并制作了声表面波微流控扰动系统。针对不同加载电压设计并开展了金纳米粒子制备试验, 分析了不同电压对试验结果的影响。试验结果表明: 通过调控电压等控制参数, 制备了具有不同浓度、形貌及单分散性的金纳米粒子, 验证了本文实验方法的有效性。

关键词: 流体传动与控制; 声表面波; 压电驱动; 微流体反应器; 金纳米粒子; 可控合成

中图分类号: TN384 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2017)04-1102-07

DOI: 10. 13229/j. cnki. jdxbgxb201704013

Application of surface acoustic wave in controlled synthesis of gold nanoparticles

LIU Guo-jun¹, ZHANG Yan-yan¹, YANG Xu-hao¹, LI Xin-bo², LIU Jian-fang¹, YANG Zhi-gang¹

(1. College of Mechanical Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: In order to controllably prepare gold nanoparticles with uniform size and good morphology, a synthesis method based on Surface Acoustic Wave (SAW) is proposed. The controllable microfluidic system based on SAW is used to perturb the synthesizing process and realize the controlled synthesis of gold nanoparticles. The parameters of the Interdigital Transducers (IDTs) are designed and the number of IDTs is optimized by MATLAB. Afterward, the controllable microfluidic system based on SAW is designed and manufactured. The experiments under different voltages are carried out to analyze the influence of voltage on the experiment results. Results show that the gold nanoparticles with different concentrations, morphologies and monodisperses can be synthesized under different loading voltages, which further verifies the controllability and feasibility of the proposed synthesis method.

Key words: fluid transmission and control; surface acoustic wave; piezoelectric actuation; microfluidic reactor; gold nanoparticles; controlled synthesis

收稿日期: 2016-05-28.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51375207).

作者简介: 刘国君 (1972-), 男, 副教授, 博士. 研究方向: 压电驱动及微流控. E-mail: gjliu@jlu.edu.cn

0 引言

金纳米粒子是一种介于宏观块状金和金原子之间的纳米尺度物质,因其独特的特性使其在医疗、农业、催化和微电子等诸多领域都有着广泛的应用前景^[1-4]。金纳米粒子制备方法中 Frens 氯金酸柠檬酸钠水相还原法最为成熟。在该法基础上,人们用微流体反应器来进行金纳米粒子的合成研究。

微流体反应器是一种操控微流体在微流道内运动状态的系统,因其制剂用量小、安全性高、反应用时短等优点吸引了众多学者。英国学者 Frost 等^[5]使用微流体反应器进行了多相催化合成,发现其中的催化剂更易回收再利用、反应更易控制、工作环境更安全环保等。韩国学者 Chan 等^[6]利用微流体反应器进行了气液合成实验,能够在更短的时间内得到更高的反应产量,气液也更易分离。吉林大学的杨敬松等^[7]设计制作了数字集成式微流体反应器。

微流体反应器主要有主动式和被动式,目前国内外所设计的微反应器多为被动式,其混合效果往往难以达到理想混合水平,混合时间也较长^[8]。因此本文作者所在团队提出一种压电驱动式脉动微混合可控合成金纳米粒子的方法,其利用脉动交叉混合的方法促使液体间充分接触,是一种新型的主动式微流体合成技术^[9]。而本文即是在此研究基础上利用 SAW 造成混合池内前期合成的粒子溶液的有序运动与充分接触,进而得到形貌规整单分散性良好的金纳米粒子。

1 声流效应

声表面波是一种在弹性固体表面传播的声波,在微流控研究领域基于声表面波原理的方法在相较于其他驱动原理的方法有着明显的优点,如生物相容性好^[10]、驱动流体快速且驱动力大^[11]、芯片集成容易^[12]、结构简单且容易制造及适于批量生产^[13]等。

声表面波基于声流效应在微流控领域中得到了广泛应用,其基本原理如图 1 所示。叉指换能器所激发的声表面波沿着压电基片传播到流体边缘时,由于声表面波在基片和流体的传播速度不同使得声表面波的一部分能量衍射进入流体中,声表面波进入流体内的衍射角即为瑞利角 θ_R 。声表面波衍射进入流体中的波叫做漏波,漏波进

入流体后会产生一个纵压力波来驱动流体内部液体循环,即为声流。随着进入流体内的声表面波能量的增大,流体会依次出现振动、平移、喷射及雾化 4 个阶段的响应现象。

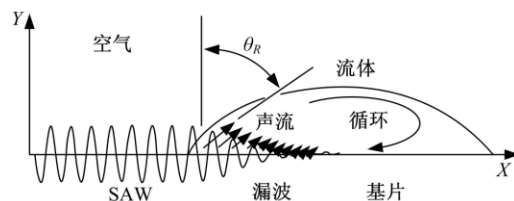


图 1 声流效应

Fig. 1 Acoustic streaming effect

2 系统设计

声表面波器件的基本结构如图 2 所示,由具有压电基片及其表面上的两个叉指换能器 (IDT) 组成,分别作为输入和输出叉指换能器。

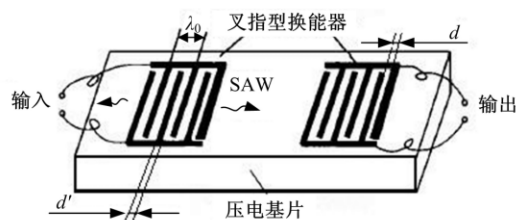


图 2 声表面波器件基本结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SAW device structure

在众多材料中, LiNbO_3 晶体的压电系数大、传播损耗小、化学稳定好,不同的切向和传播方向的 LiNbO_3 晶体也有着不同的性能。经过综合对比,本文采用了目前国内外在科研领域最常使用的 128°Y 切向 X 传播 LiNbO_3 晶体作为压电基片材料。厚度为 0.5 mm,直径为两英寸 (5.08 cm),单面抛光。

2.1 叉指换能器参数设计

叉指换能器是构成声表面波器件的核心元件,其特性是影响和决定器件性能的重要因素。对于指条宽度、指间宽度及声孔径均为常数且指条宽度和指间宽度相等的 IDT 称为均匀换能器。均匀换能器是最简单、最基本的 IDT,本文所应用的 IDT 即为均匀换能器,以使得在孔径范围内产生均匀的声表面波,因此,有:

$$\lambda = \frac{v_s}{f_0} = M \quad (1)$$

$$d = d' = \frac{1}{4}M = \frac{1}{4}\lambda \quad (2)$$

式中: λ 为声表面波波长; d 为指条宽度; d' 为指间宽度; M 为周期间距; v_s 为声表面波在 LiNbO_3 压电基片的波速, $v_s = 3990 \text{ m/s}$, 选定中心频率为 50 MHz , 因此, λ 为 $79.8 \mu\text{m}$, 所设计 IDT 的 d 和 d' 均为 $19.95 \mu\text{m}$ 。

叉指对数越多就会越强, 但是叉指对数过多时换能器的频带宽度也会变得过窄。

叉指换能器的 4 dB 相对带宽为:

$$\Delta f = \frac{f_0}{N} \quad (3)$$

由式(3)可知, 在中心频率一定时, 若指条对数太小则会使得带宽过大, 损耗也会过大, 同时其对数也不宜过大, 对数过大会造成声表面波器件的体积过于占用压电基片的面积, 同时加工难度也会增大, 因此, 经过综合考虑, 本文设计的叉指电极对数暂定为 36。

2.2 叉指换能器对数的优化

在优化之前, 需要对叉指换能器函数模型做出以下假设:

(1) IDT 的每个叉指电极都视为周期性独立波源的叠加, 彼此独立互不影响。

(2) 每个 δ 函数声源都在垂直于叉指电极的方向上发射 SAW。

(3) SAW 在 IDT 区域传播过程中不会产生衰减。

(4) 忽略金属层对 SAW 传播的影响, 认为基片表面是均匀的。

在 Matlab 中输入函数程序, 并对输入信号频率赋值为 50 MHz , 叉指对数分别为 1 对、5 对、15 对、25 对、36 对及 45 对, 得到的输出信号波形及频率响应振幅曲线如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和 4 可以看出, 对数较小的叉指换能器在时域上极其不稳定, 如 1 对的振幅最大值仅仅停留 3 个周期, 5 对的振幅最大值只停留一个周期, 换能器振幅最大值停留的周期数与叉指对数呈正比关系; 在频域上, 1 对、5 对等对数较小的叉指换能器的旁瓣有振动且能量不集中, 随着叉指对数的增加, 频域的能量分布也越来越集中。而叉指换能器在 36 对、45 对时, 其输出波形在时域上振幅最稳定, 在频域上能量最集中, 但制作 45 对叉指的工艺难度和占用压电基片的面积较

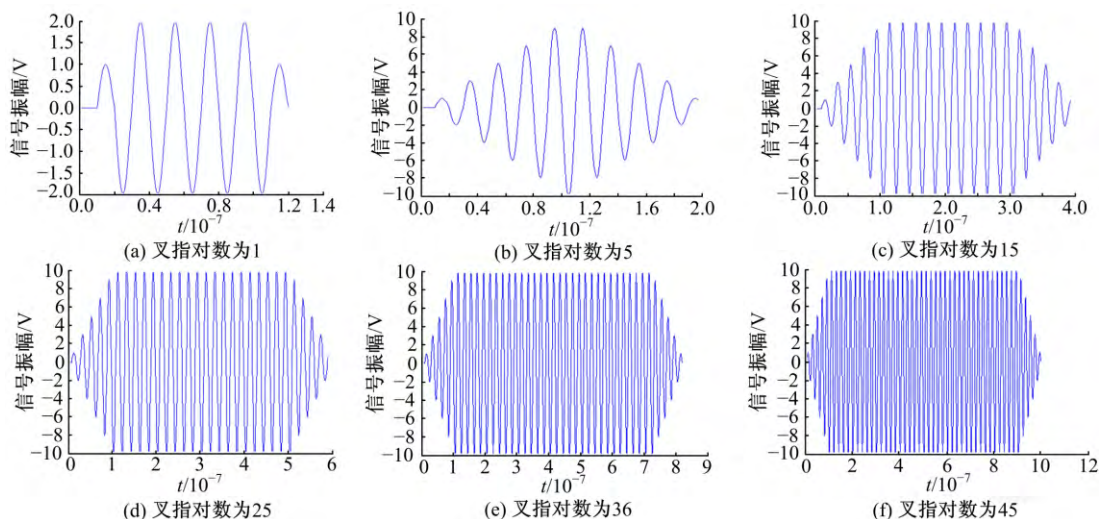
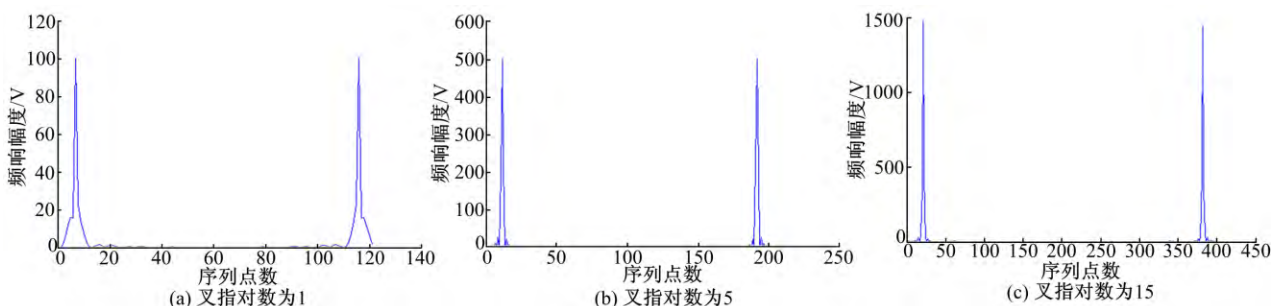


图 3 不同叉指换能器对数输出信号波形图

Fig. 3 Output signal oscillogram inspired by different numbers of IDTs



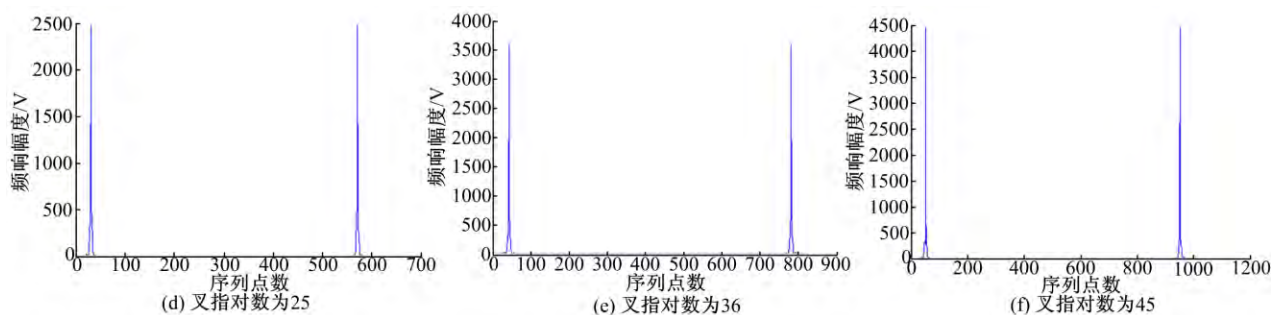


图 4 不同叉指换能器对数频率响应曲线

Fig. 4 Frequency response curve inspired by different numbers of IDTs

36 对会有所增加,而同时相关特性却与 36 对叉指相差并不明显,因此,经过综合考虑,叉指换能器对数最终确定为 36 对。

2.3 样机总体设计

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,在还原剂与前驱体开始混合后,溶液中出现大量金原子;随后过多的金原子就会开始聚集,形成金纳米晶核;随着晶核数量的不断增加而消耗大量金原子后,晶核不再生成而开始进入晶核长大过程;当溶液中的金原子浓度下降到饱和度以下时,晶核就会停止生长而形成最终的金纳米粒子。在最后一个阶段时,金纳米晶核会发生不同程度的集束、团聚与沉积,本文即是在该阶段时将声表面波振动扰动作用于流体以阻碍或破坏金纳米晶核的沉积与聚集。

基于以上实验需要,本文所设计的微流体反应器中的声表面波扰动部分示意图如图 5 所示。其中微流道入口处用于对化学反应试剂的注入,流体从流道入口处注入后,经过 PDMS 微混合池

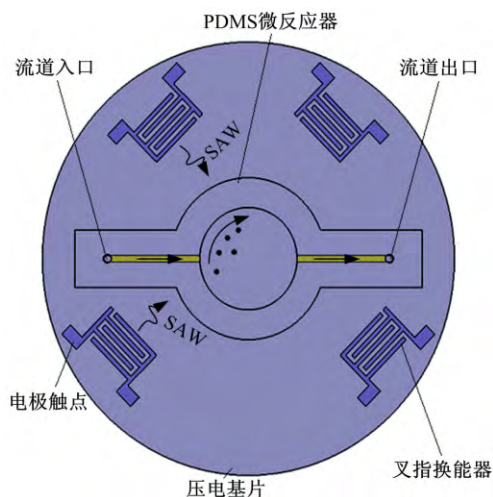


图 5 声表面波扰动系统示意图

Fig. 5 Schematic diagram of SAW perturbation system

时,在混合池内受到叉指换能器激发出的声表面波的作用,池内的粒子溶液通过声表面波的旋转扰动作用生成单分散性更高、形貌更规整等各项参数更优的金纳米粒子,最后在流道出口处收集制备后的金纳米粒子样品。

3 样机制作

本文又利用了剥离工艺完成了叉指换能器的制备,利用模塑法得到了 PDMS 微反应器,再通过一系列的封装键合等后续处理最终得到了声表面波微流控扰动系统,叉指换能器的电镜放大照片和扰动系统的实物图如图 6 和图 7 所示。

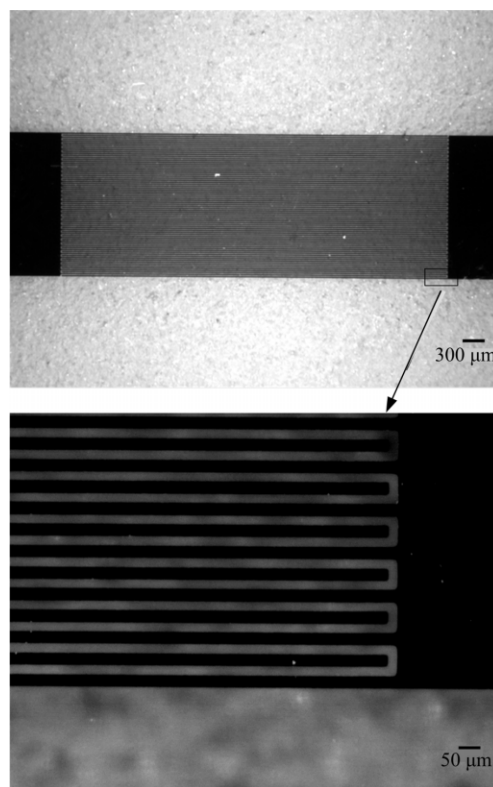


图 6 叉指换能器电镜放大照片

Fig. 6 Electron microscopic image of IDTs

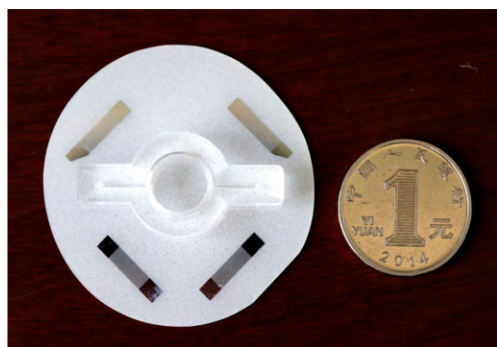


图 7 声表面波微流控扰动系统

Fig. 7 SAW perturbation system

4 实验测试

4.1 实验方法

根据实验需要确定了微流体反应器之后,将压电微泵、微混合器、微流道等按顺序依次对齐放在温控加热器的加热平台上并用软管前后连接,利用脉动微混合部分收集完全金纳米粒子初液后,再通入到声表面波微流控扰动系统部分,利用声表面波对粒子溶液进行扰动合成,所得到的金纳米粒子样品用紫外可见光谱和透射电镜(TEM)进行结果表征。相关实验方案示意图及实物图分别如图 8 及 9 所示。

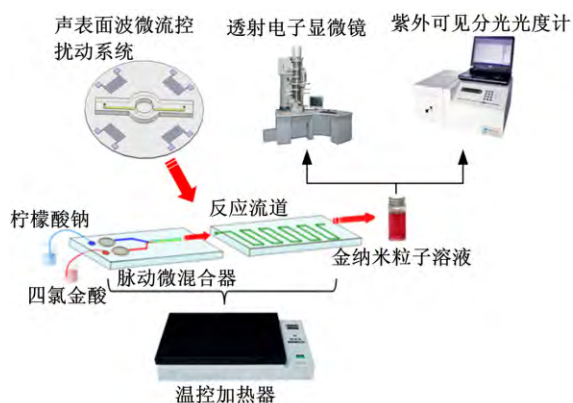


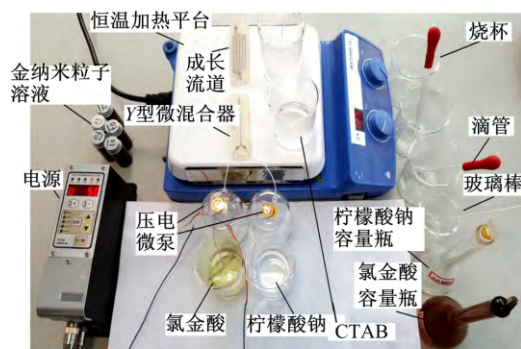
图 8 可控合成金纳米粒子实验方案示意图

Fig. 8 Schematic diagram of experiment scheme to controllably prepare gold nanoparticles

4.2 结果与讨论

根据在旋转型声表面波扰动系统加载峰峰值电压的不同所做的 5 组实验编号及通过实验所测得的结果如表 1 所示,其中 V_{pp} 为加载峰峰值电压, λ_m 为最大吸收波长, α_m 为最大吸光度, PWHM 为半峰宽。

图 10 显示出扰动系统工作频率在 50 MHz, 在不同 V_{pp} 下的各个紫外可见光谱图像。由图 10



(a) 脉动微混合部分



(b) 声表面波扰动部分

图 9 可控合成金纳米粒子实物图

Fig. 9 Picture of controllably preparing gold nanoparticles

和表 1 可以看出,该五组的吸光度均随着波长的增大呈先增大后减小的趋势。而吸光度则反应了样品中粒子浓度的大小,这说明随着加载电压的增大,样品中纳米粒子的浓度呈现出先下降后上升、再下降再上升的趋势。推其原因,这可能是因为在 5 V 较小的电压下,溶液中粒子开始聚集成群簇状态,形成胶体岛状结构;随着加载电压增大到 15 V 时,将会引起流体内部的运动,引起溶液中纳米粒子的分散,聚集的胶体岛状结构逐渐消失,溶液中粒子的浓度开始上升;当加载电压再次增大到 25 V 时,溶液中的流动再次消失,溶液中的胶体岛状结构再次重现;当加载电压加载到足够大如 35 V 时,溶液中的流动现象就会变得更明显,并趋于稳定,引起溶液中纳米粒子永久的离散。该现象与澳大利亚学者 Tan 等^[14]的结论相

表 1 不同加载电压实验结果

Table 1 Experiment results under different on-load voltage

编号	V_{pp}	λ_m/nm	α_m	PWHM/nm
1	0	541	1.884	143
2	5	541	1.842	146
3	15	544	1.904	143
4	25	541	1.890	143
5	35	544	1.986	144

符,这也说明了本次基于声表面波技术可控合成金纳米粒子的实验处于声表面波在微流控领域的流体振动阶段。再从图10和表1可以得到1~5号样品的最大吸收波长分别为541、541、544、541、544 nm,因此1~5号样品中的金纳米粒子均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可见光区并产生表面等离子共振吸收。

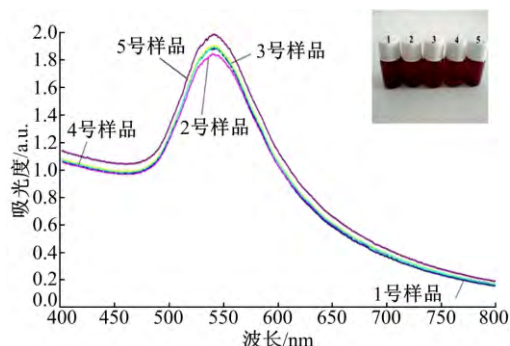
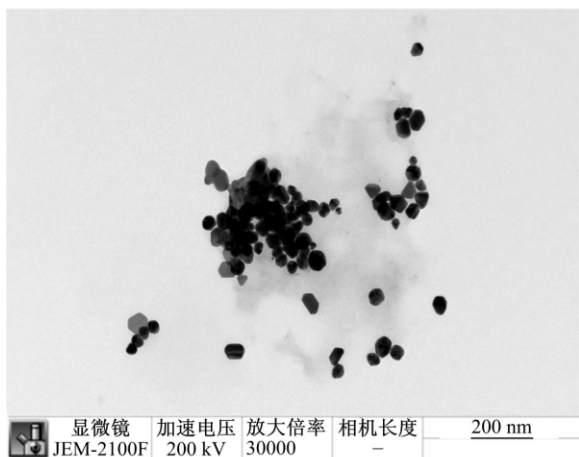


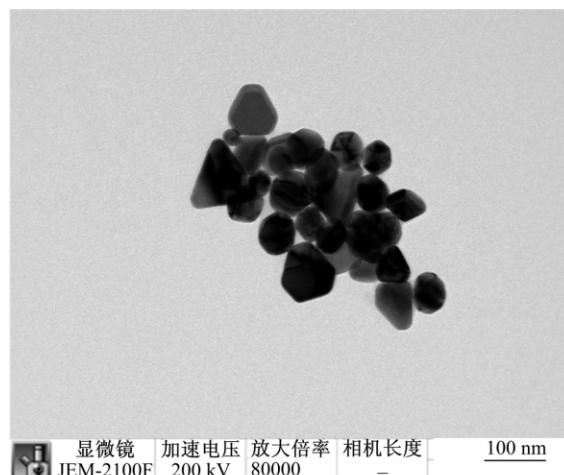
图10 不同峰峰值电压下金纳米粒子溶液紫外可见吸收光谱及数码照片

Fig. 10 UV-vis absorption spectrum and digital photo of gold nanoparticle solution under voltages with different peak-peak values

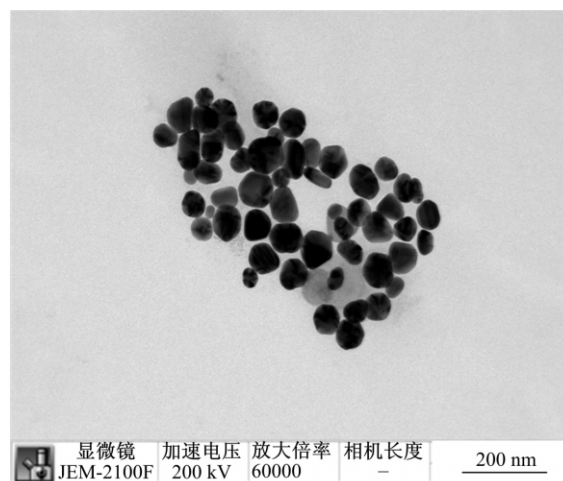
图11为扰动系统在不同 V_{pp} 下的1、2、5号样本的TEM照片。1、2、5号样本的平均粒径和粒径偏差分别为 (23.32 ± 4.91) nm、 (22.55 ± 5.18) nm、 (21.89 ± 4.12) nm。从1号样本原始溶液的TEM照片可以看出粒子的聚集现象较严重,同时从图11中看出粒子中有部分形貌不是很理想的粒子存在。从2号样本可看出,粒子的球形度较1号得到了提高,但是粒子的单分散性较差,几乎所有粒子均团聚成簇,这也证实了上文中扰动系统在 V_{pp} 为5 V的情况下,粒子会聚集成



(a) 1号样本



(b) 2号样本



(c) 5号样本

图11 不同峰峰值电压下金纳米粒子TEM照片

Fig. 11 TEM photo of gold nanoparticles under voltages with different peak-peak values

群簇状的推论。从5号样本可看出,相比1、2号样本,样本中纳米粒子的球形度大多呈现球形或似球形,形貌最为规整,粒子间几乎没有聚集现象存在,粒子表现出了优良的单分散性;从粒子浓度上看,5号样本的粒子浓度也是最高的。因此综合来看,5号样本扰动合成的纳米粒子效果最好。

5 结论

(1)叉指换能器在36对其输出波形在时域上振幅较为稳定,在频域上能量较为集中,36对为本次叉指换能器对数的最优值。

(2)在利用声表面波扰动系统进行金纳米粒子合成的实验中,发现不同的条件下溶液中金纳米粒子的粒子浓度、粒子形貌及单分散性均不相同,验证了利用声表面波对金纳米粒子的扰动合成具有可控性。

(3)在利用本文设计制作的扰动系统来进行金纳米粒子的扰动合成时,在输入声波信号频率为 50 MHz 的基础上,当在扰动系统上的加载峰值电压为 35 V 时,此时扰动合成的粒子浓度最高,球形度大,单分散性最好,扰动效果最好。

参考文献:

- [1] Hamouda I M. Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials[J]. *Journal of Biomedical Research*, 2012, 26(3): 143-151.
- [2] Donaldson K, Stone V, Tran C L, et al. A new frontier in particle toxicology relevant to both the workplace and general environment and to consumer safety[J]. *Nanotoxicology*, 2004, 61: 727-728.
- [3] Chen L C, Wei C W, Souris J S, et al. Enhanced photoacoustic stability of gold nanorods by silica matrix confinement[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2010, 15(1): 016010.
- [4] Mieszawska A J, Mulder W J M, Fayad Z A, et al. Multifunctional gold nanoparticles for diagnosis and therapy of disease[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2013, 10(3): 831-847.
- [5] Frost C G, Mutton L. Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(10): 1687-1703.
- [6] Chan P P, Dong P K. Dual-channel Microreactor for gas-liquid syntheses[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(29): 10102-10106.
- [7] 杨敬松,左春桢,连静,等. 基于数字微流控生物芯片的液滴调度算法[J]. *吉林大学学报:工学版*, 2007, 37(6): 1380-1385.
Yang Jing-song, Zuo Chun-cheng, Lian Jing, et al. Droplet scheduling algorithm for digital microfluidics-based biochips[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2007, 37(6): 1380-1385.
- [8] 李淑娴,吴一辉,宣明,等. 用于生化分析的聚二甲基硅氧烷微混合器[J]. *吉林大学学报:工学版*, 2006, 36(增刊 1): 110-115.
Li Shu-xian, Wu Yi-hui, Xuan Ming, et al. Polymethylsiloxane micromixer in biochemical analyse[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2006, 36(Sup. 1): 110-115.
- [9] 赵天,杨志刚,刘建芳,等. 利用压电微泵驱动和脉动混合可控合成金纳米粒子[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(4): 904-910.
Zhao Tian, Yang Zhi-gang, Liu Jian-fang, et al. The synthesis-controlled of gold nanoparticles based on PZT micropump and pulsating mixing technology[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(4): 904-910.
- [10] Miller D L, Smith N B, Bailey M R, et al. Overview of therapeutic ultrasound applications and safety considerations[J]. *Ultrasound in Medicine*, 2012, 31(4): 623-634.
- [11] Ding X, Li P, Lin S S, et al. Surface acoustic wave microfluids[J]. *Lab Chip*, 2013, 13(18): 3626-3649.
- [12] Gronewold T M A. Surface acoustic wave sensors in the bioanalytical field: Recent trends and challenges[J]. *Analytical Chemistry Acta*, 2007, 603(2): 119-128.
- [13] Ruppel C C W, Reindl L, Weigel R. SAW devices and their wireless communications applications[J]. *IEEE Microwave Magazine*, 2002, 3(2): 65-71.
- [14] Tan M K, Friend J R, Yeo L Y. Interfacial jetting phenomena induced by focused surface vibrations[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(2): 024501.