

文章编号 1004-924X(2014)04-0904-07

利用压电微泵驱动和脉动混合可控合成金纳米粒子

赵 天, 杨志刚, 刘建芳, 刘国君*, 王 浩, 李思明
(吉林大学 机械科学与工程学院, 吉林 长春 130025)

摘要: 为了合成粒径均一、单分散性好的金纳米粒子, 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。该方法采用两腔三阀结构的压电微泵作为驱动源, 结合 Y 形微混合器, 基于两压电微泵脉动交叉式输出性能来实现多种不同混合模式的可控混合。利用 Fluent 软件对 Y 形微混合器内不同流量及频率下的混合效果进行了优化分析, 优选出了压电微泵的控制参数。在实验室内设计、制作了用于金纳米粒子可控合成的系统样机, 并开展了相应的金纳米粒子可控合成试验。试验结果表明: 电压为 40 V, 频率为 300 Hz 时, 合成的金纳米粒子粒径较为均一, 分散性较好, 该结果验证了文中所提方法的可行性。此方法亦可应用于其他纳米粒子的可控合成。

关键词: 金纳米颗粒; 压电微泵; 脉动交叉混合; 可控合成

中图分类号: TN384 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142204.0904

Controlled synthesis of gold nanoparticles based on PZT micropump and pulsating mixing

ZHAO Tian, YANG Zhi-gang, LIU Jian-fang, LIU Guo-jun*, WANG Hao, LI Si-ming

(College of Mechanical Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

* Corresponding author, E-mail: gjliu@jlu.edu.cn

Abstract: To prepare gold nanoparticles with uniform sizes, fine morphology and good monodispersity, a synthesis-controlled method was presented by using the pulsating micromixing technology actuated by PZT actuators. For this synthesis method, the PZT micropumps with dual-chambers and three check valves were acted as the driving source, a Y type micro-channel was used as the mixer, and the controllable mixing with different mixing modes could be implemented based on the pulsating output performance of the micropumps in cross phases. Using the FLUENT software, the mixing effect for the Y type micro-mixer under different flow rates and frequencies was analyzed optimally, and the control parameters of PZT micropumps were optimized. A system prototype worked at a lab was designed for the synthesis-controlled of gold nanoparticles, and the corresponding preparation tests of gold nanoparticles were also carried out. The test results show that under a voltage of 40 V, a frequency of 300 Hz, the gold nanoparticles prepared have uniform sizes, good monodispersity, which verifies the feasibility of the proposed method preliminarily. This method can also be applied in the controllable synthesis of other nanoparticles.

Key words: gold nanoparticle; PZT micropump; pulsating micromixing; synthesis-controll

收稿日期: 2013-12-05; 修订日期: 2014-02-03.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51375207)

1 引言

作为最早研究的纳米材料的代表,金纳米粒子以其独特的物理和化学性质在光电子器件、电化学传感、催化和生物医学等领域有着重要应用^[1-3]。金纳米粒子的物理、化学性质与其粒径大小及形貌密切相关,因此,研究金纳米粒子粒径和形貌的可控合成受到各国学者的关注^[4-7]。

在诸多金纳米粒子制备方法中,液相法简单且比较成熟,合成的金溶胶稳定,缺点是整个化学反应过程影响因素较多,在纳米粒子合成的可控性和重复性方面较难控制。两种反应物混合的速度和质量直接影响合成后纳米粒子的粒径大小、分布及形貌。而国内在此领域的研究,混合的方式多以强力搅拌^[8]、磁力搅拌^[9]、被动混合^[10]等方式为主,可控性差,制备的纳米粒子粒径大小和分布都不够理想。近年来采用微流体反应器合成金纳米粒子的研究受到关注,如德国学者 Wagner^[11]、日本学者 Sotowa. K. I^[12]、台湾学者 Chen-HsunWeng^[13]等人在金纳米粒子可控合成方面均取得了大量研究成果。随着 MEMS 技术的不断发展,脉动式主动混合器显示出其混合方式的先进性。2009 年中科院广州能源研究所徐进良等^[14]在国内第一次提出脉动流动强化微混合的研究,初步验证了脉动混合技术的先进性。2010 年 Sugano 等人^[15]的研究也显示了脉动混合在金纳米粒子可控合成方面的优势。

综合以上国内外研究现状,结合前期在压电微泵^[16-17]研发方面的基础,本文提出了一种基于压电微泵驱动,采用脉动主动混合技术合成金纳米粒子的方法,并通过相应的仿真优化、样机制作及金纳米粒子可控合成等试验研究验证了此方法的可行性及先进性。

2 基于压电微泵技术的脉动混合可控合成金纳米粒子的工作原理

脉动式微混合可控合成金纳米粒子的工作原理如图 1 所示,微混合反应系统包括驱动单元和混合单元两大部分,其中压电微泵被用作驱动源, Y 形微混合器用于实现两种反应溶液的可控式混

合。其具体工作原理如下: A 溶液池内放置氯金酸溶液, B 溶液池内放置柠檬酸钠溶液, 两压电微泵输入方波信号, 相位差为 180° , 从而在 Y 形微混合器输入端实现脉动交叉式输入, 通过调节压电微泵的输出端流量和频率, 可实现图 1 所示的多种不同混合模式下的可控混合。利用液相法合成金纳米粒子时, 在反应温度、溶液浓度、pH 值等条件一定的条件下, 不同的混合模式将合成不同粒径大小、分布和不同形貌的金纳米粒子, 混合效率越高, 混合时间越短, 粒径的均一性越好。

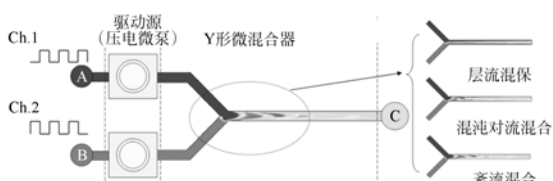


图1 基于压电微泵的脉动式微混合可控合成金纳米粒子的工作原理示意图

Fig. 1 Working principle schematic of controlled synthesis of gold nanoparticles based on pulsating mixing of PZT micropump

3 两腔串联式压电微泵的性能分析

压电驱动是第一个用于微泵的驱动方式, 利用压电振子的往复振动在泵腔内产生正压或负压, 同时结合单向阀开启和关闭的协调运动, 最终实现泵腔内流体的单向流动。具有原理简单、易

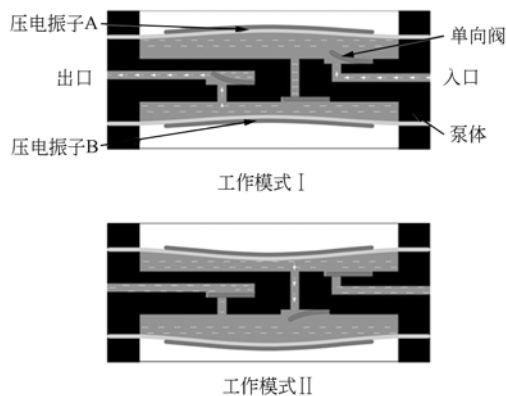


图2 两腔串联压电微泵的工作原理简图

Fig. 2 Working principle schematic of PZT micropump with dual-chambers in series

于构造、性能稳定、无电磁干扰、易于实现流量精确控制等优点。从泵腔构造角度,压电微泵可以分为单腔泵及多腔泵,多腔泵又可分为多腔串联及并联泵等。其中两腔串联泵最具特色,具有较高的自身泵送频率,适宜构造具有实用意义的高性能微泵,工作原理如图 2 所示。两腔串联泵采用两腔三阀式结构,相邻两腔采用交叉工作模式,即:当一个腔体处于吸水状态时,另一腔正处于排水状态。理论上两腔串联压电微泵的输出压力 P 应为两单腔泵输出压力之和,如式(1)^[18,20]所示,两腔串联压电微泵的输出流量如式(2)^[19,20]所示:

$$P = 2P_{\text{single}} = \frac{5.33 d_{31} \pi Y_{11}^D}{g_{31}^2 \epsilon_{33}^T \pi Y_{11}^D + 1} \cdot \frac{t}{d^2} U, \quad (1)$$

$$Q = \sqrt{2} Q_{\text{single}} = 90 \sqrt{2} \pi \frac{d_{31} U}{t^2} R_P^4 \cdot f \cdot \eta, \quad (2)$$

其中: g_{31} 为压电常数; ϵ_{33}^T 为介电常数; d 为压电晶片直径; t 为压电晶片厚度; U 为电压; Y_{11}^D 为压电晶片处的弹性模量; d_{31} 为沿 z 方向的机电耦合系数; R_P 为压电振子基板半径; f 为工作频率; η 为阀口出流效率。

分析上面的压力及流量公式可以看出,压电微泵的工作性能与输入电压呈正比;输出流量在压电振子及微泵结构确定后主要受到工作频率及单向阀出流效率的影响。

4 Y形微混合器的仿真分析

微混合器的优化设计关系到整个系统的混合模式及效率,同时也直接影响到压电微泵电控参数的设定及最佳性能参数的选定。运用 Fluent 软件对微混合器内两种不同试剂混合效能进行了模拟仿真。为了量化混合效能,引入混合度这一重要参数,混合的效果即记为混合度 σ ,混合度公式^[21]为:

$$\sigma = 1.0 - \frac{1}{c_{\infty} \sqrt{N}} \sqrt{\sum_{i=1}^N (c_i - c_{\infty})^2}, \quad (3)$$

其中: c_i 为流相 1 在二维流体混合节点 i 中的体积浓度分数; c_{∞} 为当两相流体理想化均匀混合时流相 1 的体积浓度分数,此时 $c_{\infty} = 0.5$; N 为节点总数。

从公式的定义可知混合度的值在 0~1 之间,

在此区间内,其值越大表明混合的效果越好,当混合度 $\sigma = 0$ 时,说明两相流体没有混合发生;当混合度 $\sigma = 1$ 时,两相流体处于完全混合状态。采用这一混合度标准对 Y 形流道的主混合流道截面的混合效果进行评价。建立如图 3 所示的 Y 形微混合流道模型并选定相关结构参数。

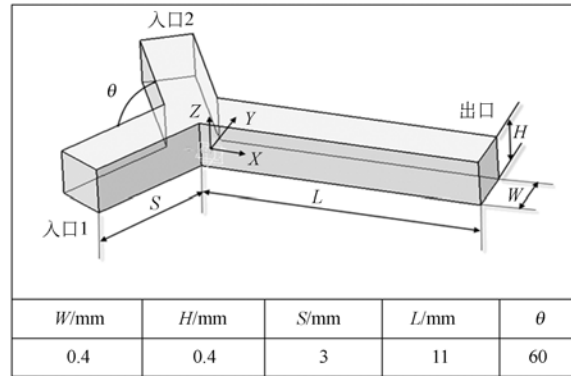


图 3 Y形微混合流道模型建立及相应结构参数

Fig. 3 Y-type micromixer flow channel model and related configuration parameters

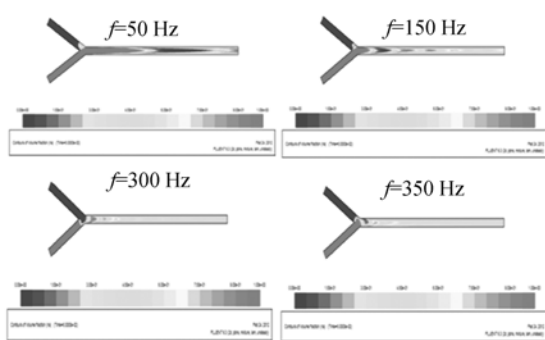
为了探究压电微泵的流量对整个系统混合效率的影响,将频率固定为 200 Hz,考察压电微泵在流量 2.5~5.5 ml/min 内压电泵流量对流道内混合效果的影响。分别对不同的流量进行 fluent 仿真分析,并将所得结果导出,输入 MATLAB,计算结果如表 1 所示。

表 1 不同入口流量下各流道不同截面处混合度值

Tab. 1 Mixing degree of different cross-sections of flow channel at different inlet flowrates

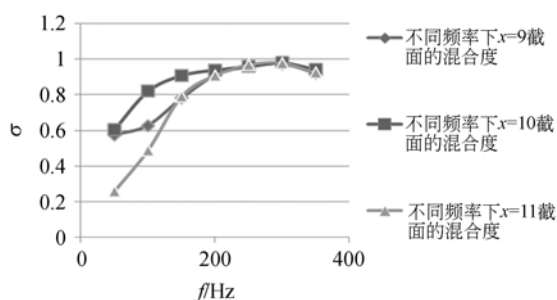
截面混合度值	Q=2.5	Q=3.0	Q=3.5	Q=4.0
x=9	0.806 7	0.962 8	0.933 5	0.910 4
x=10	0.893 1	0.960 0	0.938 5	0.939 7
x=11	0.818 2	0.967 5	0.932 1	0.908 4
截面混合度值	Q=4.5	Q=5.0	Q=5.5	
x=9	0.862 4	0.878 6	0.781 6	
x=10	0.930 4	0.843 8	0.827 2	
x=11	0.878 4	0.864 0	0.726 3	

分析表中数据可知,随着流量的增加,混合度先增大后减小,在 $Q = 3.0$ ml 时取得最大值,约为 0.96,接近完全混合时的混合度值 $\sigma = 1$ 。



(a) Y形微混合器仿真分析图

(a) Simulation analysis chart of Y shaped micro mixer



(b)工作频率关系曲线

(b) Relationship between the working frequency curves
图 4 Y形微混合器仿真分析及相关混合度与工作频率关系曲线图

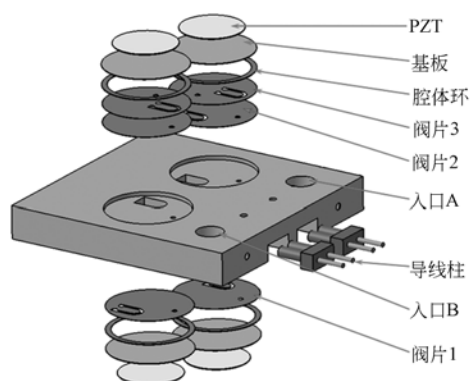
Fig. 4 Y-type micromixer simulation analysis and the relationship graph between related mixing degree and working frequency

为了探究压电微泵工作频率对整个系统混合效率的影响,将压电微泵的流量值设为 4.0 ml/min,考察在频率为 50~350 Hz 内两压电微泵驱动信号工作频率 f 对两流体混合效果的影响。图 4 分别为部分仿真模拟图及相关混合度与工作频率关系曲线图。

分析相关数据可知:在泵的输出流量一定的情况下,随着频率的增大,混合度值先增大后减小,当频率取 300 Hz 时,混合度值取得最大值, $\sigma = 0.97$,接近完全混合。由此分析可知一定的频率对应一个最佳流量值,一定的流量值对应一个最佳频率值。

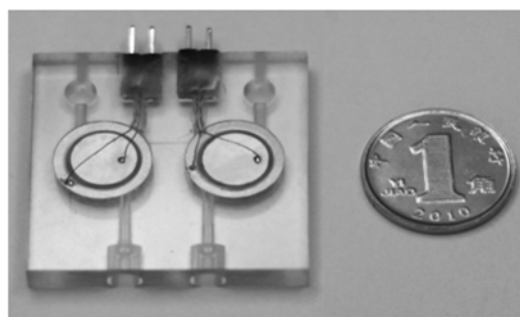
5 样机制作

制作完成了用于金纳米粒子可控合成用的脉动混合系统样机。图 5 所示为两腔串联压电微泵



(a)三维装配爆炸图

(a) 3D assembly exploded diagram



(b)实物样机照片

(b) Prototype photos

图 5 两腔串联压电微泵的三维装配爆炸图及实物样机照片

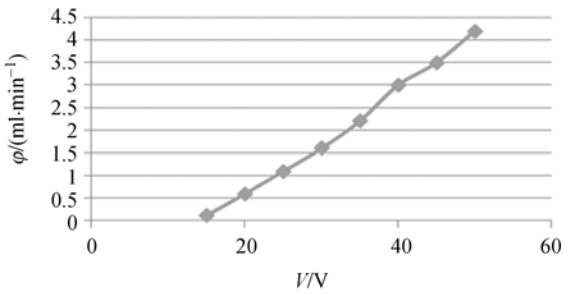
Fig. 5 3D assembly schematic and prototype photo of PZT micropump with dual-chambers in series

的三维装配爆炸图及实物样机照片。为使压电微泵的结构更加紧凑,压电微泵在结构上采用了迭片技术,泵体、阀片分别采用了 CNC 及激光切割等技术,微泵外侧设有导线柱结构,以便于电源连接及不同相位电信号的输入。Y 形微混合器制作简单,选取 PMDS 材料利用翻模技术制作。首先利用精雕机雕刻出母模,再将 PMDS 浇铸于母模模板内,待成型后脱模即可。

6 两腔串联压电微泵工作性能测试

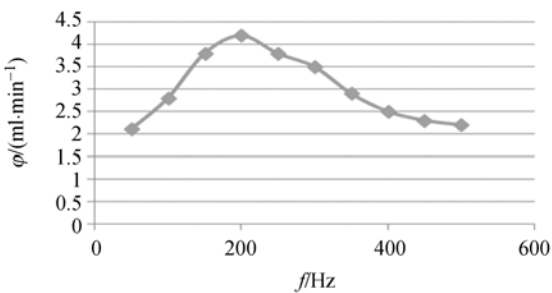
作为整个系统的驱动源,压电微泵的性能至关重要。不考虑输出背压的影响,压电微泵的输出流量直接受到驱动电压及工作频率的影响,最终影响 Y 形微混合器内的综合混合效果。为此,在实验室对压电微泵的流量同电压及频率的工作特性进行

了较为系统的测试。测试结果如图 6 所示。



(a) 流量 & 电压特性曲线 (200 Hz)

(a) Relation curve of flow rate and voltage



(b) 流量 & 工作频率特性曲线 (50 V)

(b) Relation curve of flow rate and frequency

图 6 两腔串联压电微泵的工作性能测试结果

Fig. 6 Testing results of working performance of PZT micropump with dual-chambers in series

分析图 6(a),当电压低于 15 V 时,压电微泵性能较差,随着电压的增加,输出流量同电压呈近似线性递增关系,这符合压电微泵工作性能。图

6(b)的流量-工作频率特性曲线显示,在 40~500 Hz 内,两腔串联压电微泵的最佳工作频率约为 200 Hz,最大流量达到 4.2 ml/min,在 40~200 Hz 区间,随频率的增加,输出流量呈递增趋势,超过 200 Hz 后,流量呈缓慢降低趋势。

7 金纳米粒子可控合成的初步试验

针对不同混合频率对合成金纳米粒子的粒径的影响进行了初步的试验,以验证文中所提方法进行金纳米粒子可控合成的可行性及前期仿真及理论分析的正确性。

实验试剂及条件如下:1.5 mM 氯金酸和 1 mM 柠檬酸钠溶液、去离子水、CTAB、可控温加热平台、电源控制器;混合及反应温度 100 °C。实验方案照片如图 7 所示。

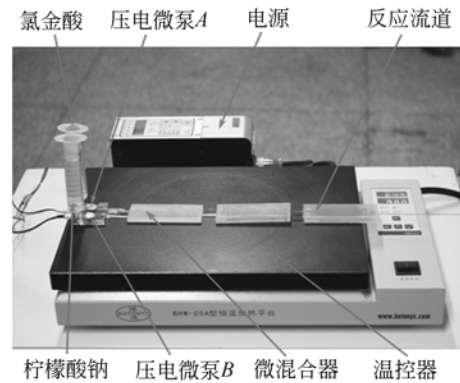
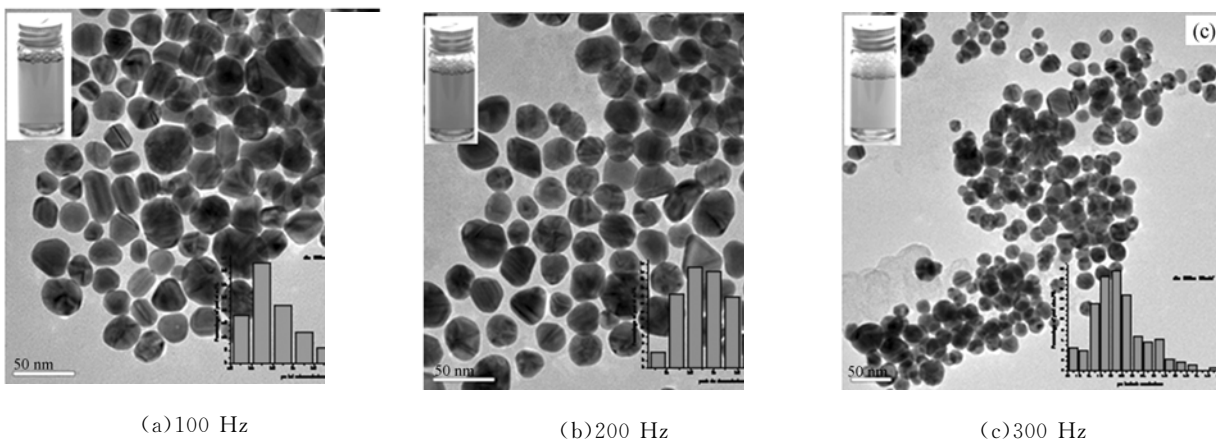


图 7 金纳米粒子可控合成试验测试照片

Fig. 7 Testing photo of controlled synthesis experiments of gold nanoparticles



(a) 100 Hz

(b) 200 Hz

(c) 300 Hz

图 8 合成后金纳米粒子的电镜照片

Fig. 8 Synthetic electron micrograph of gold nanoparticles

图8为合成后金纳米粒子的电镜照片,40 V,300 Hz条件下其粒径为 21.6 ± 4.83 ;200 Hz条件下其粒径为 28.6 ± 5.47 ;100 Hz条件下其粒径为 25.8 ± 6.08 。其中,200 Hz条件下其溶液浓度最高,300 Hz条件下因混合效率最高,混合时间最短,合成的粒子粒径偏小,粒径分布偏差也较小,表现出较好的单分散性。试验结果同前期仿真分析的结果基本相符。分析电镜照片不难看出,文中提出的可控合成金纳米粒子的方法已初显成效。

8 结 论

本文提出了一种基于压电微泵技术的脉动混合可控合成金纳米粒子的方法,并通过仿真模拟对Y形微混合器进行了优化分析,从而优选出压电微泵的控制参数,设计、制作出以两腔压电微泵为驱动源,结合Y形微混合器实现脉动可控混合

的系统样机。文中进行了金纳米粒子部分可控合成试验,并得出以下结论:

(1) 两腔三阀结构压电微泵具有较高的工作性能,适于作为脉动微混合系统的驱动源,可实现40~500 Hz频宽的高效脉动混合;

(2) 基于同一结构Y形微混合流道,欲实现最佳脉动混合效果,一定频率对应一个最佳流量值;同样,一定的流量对应一个最佳的混合频率;

(3) 基于同一脉动微混合系统,通过调节驱动电压和频率等参数,可实现多种具有不同混合效果的混合模式;而不同混合度条件下,可合成不同粒径及分布的金纳米粒子。

以上所述研究初步验证了提出的基于压电微泵技术脉动混合可控合成金纳米粒子方法的可行性,但因液相法合成金纳米粒子的影响因素较多,该项研究仍面临诸多挑战,未来将在Y形微混合器优化、金纳米粒子可控合成方面开展更深入的研究。

参考文献:

- [1] HARUTA M, DATE M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222(1-2):427-437.
- [2] ELGHANIAN R, STORHOFF J J, MUCIC R C, et al.. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles [J]. *Science*, 1997, 277: 1078-1081.
- [3] MARIE-CHRISTINE D, DIDIER A. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and application toward biology, Catalysis and Nanotechnology [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1):293-346.
- [4] 周泽渊,于淑湘,姜永,等. 氯金酸的浓度对纳米金形态的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(2): 350-353.
ZHOU Z Y, YU SH X, JIANG Y, et al.. The influence of HAuCl₄ concentration on morphologies of nanostructured gold [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(2):350-353. (in Chinese)
- [5] BURDA C, CHEN X B, NARAYANAN R, et al.. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chem. Rev.*, 2005, 105(4): 1025-1102.
- [6] ZHOU Q F, BAO J C, XU Z. Shape-controlled synthesis of nanostructured gold by a protection-reduction technique [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12:384-387.
- [7] WAGNER J, KHLER J M. Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(4):685-691.
- [8] 胡芳,孟卫,张燕,等. 金银合金纳米粒子的制备[J]. *五邑大学学报(自然科学版)*, 2011, 25(1): 33-36.
HU F, MENG W, ZHANG Y, et al.. Synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles [J]. *Journal of Wuyi University (Natural Science Edition)*, 2011, 25(1):33-36. (in Chinese)
- [9] 王平波,宋玉哲,杜雪岩,等. 不同形貌金纳米粒子的制备及其光谱特性[J]. *功能材料与器件学报*, 2010,16(2):137-142.
WANG P B, SONG Y ZH, DU X Y, et al.. Preparation and optical properties of old nanoparticles with different shapes [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2010, 16(2):137-142. (in Chinese)
- [10] 商运生,马育红,杨万泰. 微流体反应器制备金纳米粒子的研究[J]. *北京化工大学学报:自然科学版*, 2010, 37(6):70-75.
SHANG Y SH, MA Y H, YANG W T. Preparation of gold nanoparticles in a complete polymeric microfluidic reactor under UV irradiation [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)* 2010, 37(6): 70-75. (in Chinese)
- [11] WAGNER J, TSHIKUDO T R, KHLER J M. Mi-

- crofluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135: 104-109.
- [12] SOTOWA K I, IRIE K, FUKUMORI T, *et al.*. Droplet formation by the collision of two aqueous solutions in a microchannel and application to particle synthesis [J]. *Chemical Engineering Technology*, 2007, 30(3):383-388.
- [13] WENG CH H, HUANG CH CH, YEH CH SH. Synthesis of hexagonal gold nanoparticles using a microfluidic reaction system[J]. *J. Micromech. Microeng*, 2008,18(3): 035019 035028.
- [14] MAO W B, XU J L. Micromixing enhanced by pulsating flows [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, 52:5258-5261.
- [15] SUGANO K, UCHIDE Y, ICHIHASHI O, *et al.*. Mixing speed-controlled gold nanoparticle synthesis with pulsed mixing microfluidic system [J]. *Microfluid Nanofluid*, 2010, 9(6): 1165-1174.
- [16] 刘焱, 接勤, 谢海峰, 等. 共振型气体泵用压电振子的疲劳寿命[J]. *光学 精密工程*, 2013, 21(4): 941-947.
- LIU Y, JIE M, XIE H F. Fatigue life of piezoelectric actuator used in resonance-type air pump [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(4): 941-947. (in Chinese)
- [17] 黄俊, 张建辉, 王守印. 多级“Y”型流管无阀压电泵的原理与试验验证[J]. *光学 精密工程*, 2013, 21(2): 423.
- HUANG J, ZHANG J H, WANG SH Y. Theory and experimental verification on valveless piezoelectric pump with multistage Y-shape tubes[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(2):423. (in Chinese)
- [18] SPENCER W J, CORBETT W T, DOMINGUEZ L R, *et al.*. An electronically controlled piezoelectric insulin pump and valves[J]. *Sonics and Ultrasonics*, 1978, 25(3):153-156.
- [19] ZENGERLE R, ULRICH J, KLUGE S, *et al.*. A bidirectional silicon micropump [J]. *Sens Actuat A*, 1995, 50(1): 81-86.
- [20] LINEMANN R, WOIAS P, SENFF C D, *et al.*. A self-priming and bubble-tolerant piezoelectric silicon micropump for liquids and gases [J]. *IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, 1998:532-537.
- [21] SHIN S M, KANG I S, CHO Y K. Mixing enhancement by using eletrokinetic instability under time-periodic electric field [J]. *J. Micromech Microeng*, 2005, 15(3):455-462.

作者简介:



赵 天(1990—),男,山东菏泽人,研究生,2012年于山东理工大学获得学士学位,研究方向为压电驱动与控制。E-mail: zhaotian521@126.com

导师简介:



刘国君(1972—),男,吉林长春人,副教授,硕士生导师,2003年、2006年于吉林大学分别获得硕士、博士学位,2008~2009年于日本京都大学(工学研究科マイクロエンジニアリング専攻)田畑修教授研究室进行博士后研究,主要从事压电驱动与控制技术研究、微流控技术研究、微泵、微混合器及微反应器等器件研发、贵金属纳米粒子可控合成等方面的研究。E-mail: gjliu@jlu.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)