

金纳米颗粒的微反应连续合成

董晓锐, 王凯, 骆广生

(清华大学化学工程系, 化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 金纳米颗粒具有特征性紫外-可见吸收光谱, 在分析检测领域被广泛应用。为了突破间歇搅拌反应制备金纳米颗粒的技术局限, 提出了一种连续流微反应方法。该方法在酸性条件下借助螺纹管实施 HAuCl_4 和 Na_3Ct 水溶液的快速均匀混合, 引入惰性溶剂避免颗粒在反应器内沉积, 利用膜分相装置完成油水在线相分离, 实现了金纳米颗粒的连续稳定制备。探索了反应物摩尔比、浓度、停留时间、水油体积比、pH 等因素对于颗粒粒径分布和吸收光谱的影响规律, 成功制备了平均粒径 20~24 nm、分散因子小于 10% 的窄分布金纳米颗粒。

关键词: 微反应器; 混合; 纳米粒子; 连续合成; 流动化学

中图分类号: TQ 025.5

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2021) 07-3823-09

Microreaction continuous synthesis of gold nanoparticles

DONG Xiaorui, WANG Kai, LUO Guangsheng

(Department of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Gold nanoparticles have characteristic ultraviolet-visible absorption spectra, and they are widely used in the field of analysis and detection. In order to break through the technical limitations of batch stirring reaction to prepare gold nanoparticles, a continuous-flow microreaction method was proposed. This method implemented rapid and uniform mixing of HAuCl_4 and Na_3Ct aqueous solutions under acidic conditions with the help of threaded pipes, introduced an inert solvent to avoid particle deposition in the reactor, and used a membrane phase separator to complete the oil-water online phase separation, achieving continuous and stable preparation of gold nanoparticles. The influences of the reactant molar ratio, concentration, residence time, water-oil volume ratio, pH and other factors on the particle size distribution and absorption spectrum were investigated, and the narrow size distributed gold nanoparticles with average sizes of 20–24 nm and dispersion factors of <10% were successfully prepared.

Key words: microreactor; mixing; nanoparticle; continuous synthesis; flow chemistry

引言

金纳米颗粒(AuNPs)是一种重要的贵金属纳米材料,它可以分散于水中形成水溶胶,因此又被称

为胶体金(colloidal gold)^[1]。溶液中的金纳米颗粒表面被配体覆盖从而免于团聚沉淀,常见配体有柠檬酸钠(Na_3Ct)^[2]、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)^[3]、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[4]等。由于存在局域表面等离

收稿日期: 2021-01-05 修回日期: 2021-05-07

通信作者: 王凯(1983—),男,博士,副教授, kaiwang@tsinghua.edu.cn

第一作者: 董晓锐(1995—),男,博士研究生, xiaorui@mit.edu

基金项目: 国家自然科学基金项目(92034303, 21991104)

引用本文: 董晓锐, 王凯, 骆广生. 金纳米颗粒的微反应连续合成[J]. 化工学报, 2021, 72(7): 3823–3831

Citation: DONG Xiaorui, WANG Kai, LUO Guangsheng. Microreaction continuous synthesis of gold nanoparticles[J]. CIESC Journal, 2021, 72(7): 3823–3831

子体共振效应,低浓度的金纳米颗粒溶液具有明显的紫外-可见光吸收^[5],并且颗粒的粒径越均匀其吸收峰越窄^[6]。如果金纳米颗粒在溶液中发生聚集,其特征吸收峰会发生红移并且展宽^[7],因此可以利用金纳米颗粒对被检测物的光谱响应实施分析检测^[5]。此外,金纳米颗粒也可被应用于超分子化学^[8]、生物标记^[9]、化学探针^[10-11]等领域。

不同粒径的金纳米颗粒一般采用不同方法制备,如 NaBH_4 还原法(1~10 nm)、晶种生长法(>40 nm)等^[12-15],其中15~30 nm的金颗粒制备技术大多源于Turkevich法^[6],其突出优势在于产物颗粒的粒径高度均一。该方法在水溶液中以弱还原剂柠檬酸钠作为反应物和配体,在沸腾条件下与氯金酸(HAuCl_4)反应形成单质金,以不规则形态沉淀出的金颗粒晶核再经过一定时间的奥氏熟化^[17]即可转变为窄分布的金纳米颗粒。该体系在酸性环境下反应速度快,但易受到原料混合的影响,一般制得的颗粒粒径分布较宽;相反在碱性环境下反应速度慢,通过长时间的搅拌反应有助于获得分散因子(PDI)小于10%的金纳米颗粒^[18],因此Turkevich法一般都在碱性反应条件下进行。反应体系的酸碱性可通过 Na_3Cit 与 HAuCl_4 的比例控制,也可以通过外加无机酸碱进行调节。Turkevich法制备出的金纳米颗粒表面由物理吸附的柠檬酸根离子保护,当结合能力更强的配体,如巯基化合物^[19-20]存在时,柠檬酸根可以被交换下来^[21],这使得很多生物分子经巯基修饰后,可进一步与金纳米颗粒结合形成功能化合物或超分子^[22-23]。

由于金纳米颗粒的用途广泛,其批量制备技术是当前化学工程领域的研究热点。以往金纳米颗粒大多在搅拌釜内通过间歇反应合成,该方法存在固有局限性,例如:反应效率低、颗粒批次重复性差、制备规模难以灵活调节等。当前研究者普遍认为连续化的微反应技术是突破传统间歇搅拌反应局限的重要手段^[24-26],而且实验室级别的微通道反应器也十分适合快速制备金纳米颗粒^[27-29],避免纳米粒子大量储存过程中稳定性不佳的问题。2005年Wagner等^[30]拉开了金纳米颗粒连续合成的序幕,他们以抗坏血酸为还原剂,通过IPHT微通道反应器实现了5~50 nm金颗粒的连续合成。该方法使用较强的还原剂快速完成反应过程,颗粒的均匀性不够理想。对于粒径控制能力强的Turkevich法,相关微反应技术的报道还很少,主要原因在于该反应一般

通过降低反应速率的方法控制颗粒的成核与生长,动力学上不利于微反应过程的实施,但也有少部分研究者在该方向上进行了尝试。例如Girardon等^[31]提出了一种不锈钢毛细管微反应器,他们通过T型三通快速混合 Na_3Cit 和 HAuCl_4 水溶液,制备出了平均粒径<5 nm的金颗粒。由于物料停留时间短,反应仅停留在成核阶段,因此颗粒均匀性也欠佳。Gavriilidis等提出了类似的毛细管微反应器用于实施 Na_3Cit 和 HAuCl_4 的水溶液反应^[32-33],通过在合成过程中引入微波照射^[34]或紫外线照射^[35]的方法强化颗粒的成核,在一定程度上改善了粒径大小和分布状况。

为了实现窄分布金纳米颗粒的连续稳定制备,本文工作突破了传统Turkevich法的碱性反应条件,提出了一种酸性条件下合成金纳米颗粒的微反应方法。该方法尝试在高反应速率下实施 HAuCl_4 的还原反应,利用波纹管微混合器强化反应物混合,保障成核环境的均匀性,引入惰性溶剂避免颗粒在反应器内沉积,在连续流的条件下完成纳米颗粒的成核、生长、熟化过程,利用膜相装置对溶剂进行连续回收,实现金纳米颗粒的连续稳定合成。围绕该方法本文重点介绍了微反应器的设计依据,系统展示了反应物摩尔比、浓度、停留时间、水油体积比、pH等因素对于颗粒粒径分布和吸收光谱的影响规律。

1 实验材料和方法

1.1 材料

实验使用的三水合氯金酸(98%)来自Sigma-Aldrich,二水合柠檬酸钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)来自国药集团化学试剂有限公司,正癸烷(色谱纯)来自阿拉丁生化科技股份有限公司,去离子水由The Lab超纯水系统制备,电导率为18.2 m Ω 。所有药品在实验中未进行进一步纯化。

1.2 装置和运行

实验流程图和主要装置照片如图1所示, HAuCl_4 和 Na_3Cit 分别溶于去离子水,形成浓度 $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5\sim 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $C_{\text{Na}_3\text{Cit}} = 0.75\sim 17.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应物水溶液,分别通过注射泵(LSP02-1B,兰格恒流泵有限公司)输送至微反应系统。两股物料首先在T型三通(内径0.5 mm,PEEK)内接触,随后进入波纹管微混合器进行充分混合。该混合器由

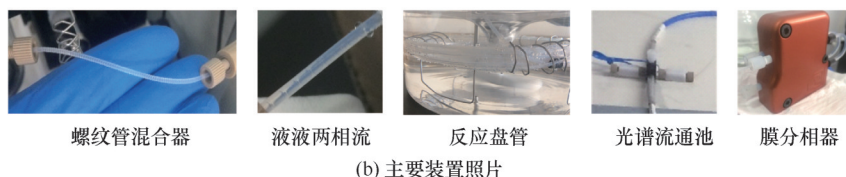
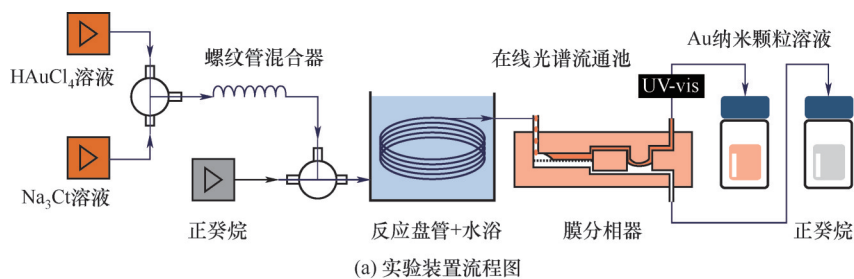


图1 金纳米颗粒微反应连续合成实验平台

Fig.1 Experimental platform for the microreaction continuous synthesis of gold nanoparticles

外径 1.6 mm、内径 0.5 mm、长 15 cm 的 PFA 毛细管 (IDEX Health & Science) 经高温热成型制成^[36], 成型后的毛细管内表面螺纹深 0.04 mm、螺距 1 mm, 流体在管道内自发形成径向旋流强化混合。前期针对该混合器的混合性能表征结果^[36]表明: 对于不同流量下的待混合流体, 当两股流体体积流量比等于 1 时, 螺纹管结构具有最佳的混合效果, 因此本文实验中始终控制 HAuCl₄ 和 Na₃Ct 以相同流量进料。混合后的物料流入另一个 T 型三通 (内径 0.5 mm, PEEK) 与惰性溶剂正癸烷 (LSP02-1B 泵输送) 接触并在该溶剂的剪切下形成 2~5 mm 长的液柱, 选择正癸烷的主要原因在于其黏度较低且在反应温度下不发生沸腾。从 T 型三通流出的油水两相体系进入内径 1 mm、体积 7.8 ml 的 PFA 反应盘管 (IDEX Health & Science), 该盘管始终置于 95℃ 的恒温水浴中, 用于实施 HAuCl₄ 和 Na₃Ct 的反应和颗粒的成核、生长、熟化。反应结束后, 物料进入膜分相器 (Zaiput Flow Technologies), 该分相器通过内置的有机多孔膜透过正癸烷, 截留含有金纳米颗粒的水溶液, 在自带背压腔室的控制下实现油水两相完全分离^[37]。分离后的油水两相分别进入样品收集瓶, 油相在下次实验中重复利用, 水相收集管道上集成在线紫外-可见分光光度计 (USB2000+, DH-2000-BAL, Ocean Optics Inc.) 流通池, 用于监测反应过程是否达到稳态。所有实验均在水浴温度达到 95℃ 的情况下启动泵开始实验, 待在线紫外-可见分光光度计显示溶液的吸收峰不随时间改变后, 开始收集反应产物。

1.3 分析检测

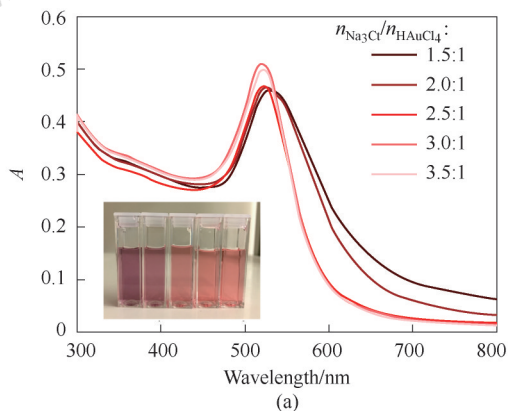
实验所获得的水相反应产物通过紫外-可见光

谱仪 (UV2450, Shimadzu Co., Ltd.) 测量吸收光谱, 通过激光光散射仪 (BI-90Plus, Brookhaven Instruments) 测量溶液中金纳米颗粒的中值粒径 (d_{50}) 和分散因子 (PDI)。使用离心超滤管 (Ultracel-50K, Merck Millipore) 浓缩颗粒溶液, 并在浓缩过程中使用去离子水洗涤产物颗粒 2 次, 最终将所获得的颗粒转移至微栅, 通过透射电镜 (JEM-2010, JEOL) 观察颗粒的形貌和分散状态。

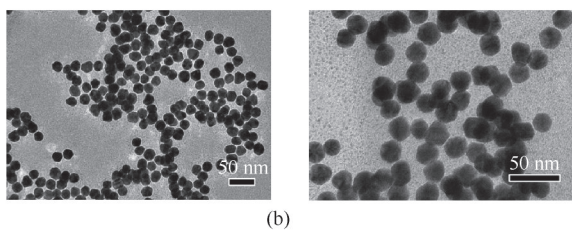
2 实验结果与讨论

2.1 单相反应体系的金纳米颗粒连续制备

实验首先在未使用惰性溶剂的情况下, 开展了单相反应体系内金纳米颗粒的微反应制备研究 (实验未启用图 1 中正癸烷输送系统和膜分相器), 考察了 Na₃Ct 和 HAuCl₄ 的摩尔比 ($n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4}$) 对反应的影响规律。实验中固定 HAuCl₄ 的浓度为 0.05 mmol·L⁻¹, 改变 Na₃Ct 的浓度控制 Na₃Ct/HAuCl₄ 的摩尔比在 1.5~3.5 之间, 实验结果如图 2 和表 1 所示。图 2 所示的溶液吸收光谱表明: Na₃Ct/HAuCl₄ 的摩尔比对金颗粒的紫外吸收峰影响较大。在 95℃ 下, 停留时间 $\tau = 4.9$ 和 9.8 min 的两组实验均表现出只有当 $n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4} \geq 2.5$ 时才能获得尖锐的 520 nm 特征吸收峰, 此时溶液呈现粉红色; 而当 $n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4} \leq 2.0$ 时, 产物颗粒的特征吸收峰分布较宽, 溶液呈紫色。表 1 给出的激光光散射测量结果与光谱检测结果一致。颗粒粒径分布表明, 两组实验仅有 $n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4} \geq 3.0$ (pH ≥ 5.8) 时, 所获颗粒的分散因子 (PDI) 才小于 10%, 粒径分布较窄的代表性金纳米



实验条件: 物料体积流量 $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Ct}} = 200 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $\tau = 9.8 \text{ min}$,
照片内比色皿从左至右 $n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4}$ 依次增大



实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Ct}} = 400 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $\tau = 4.9 \text{ min}$,
 $n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$

图 2 $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 摩尔比对金颗粒特征吸收峰的影响和窄分布金颗粒的透射电镜照片

Fig.2 Effect of $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ molar ratio on the characteristic absorption peak of Au particles and the TEM images of narrow-distributed Au particles

表 1 反应体系 pH 和颗粒粒径分布结果

Table 1 pH of the reaction system and particle size distribution results

$n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4}$	pH (25°C)	$Q_{\text{total}}=400 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$		$Q_{\text{total}}=800 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	
		d_{50}/nm	PDI/%	d_{50}/nm	PDI/%
1.5	4.8	27.3	34.8	28.2	31.1
2.0	5.2	28.4	23.2	28	23.4
2.5	5.6	25.3	10.7	25	12.7
3.0	5.8	23.7	7.7	23	5.9
3.5	6.2	24.2	7.3	22.9	6.5

颗粒的透射电镜照片如图 2(b)所示。

$\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 的摩尔比对反应结果带来比较大影响的原因在于金颗粒的粒径受到反应器混合性能的影响显著。作为快反应过程,金颗粒的快速均匀成核非常重要。根据文献报道^[18], Na_3Ct 与 HAuCl_4 混合物的 pH 越低反应速率越快,当反应速率超过微反应器的混合速率时,反应体系内不均匀分布的物料容易导致晶核分布较宽。不同停留时间的实

验结果指出虽然经历了奥氏熟化,但是最终颗粒的宽分布已经不可避免,大颗粒的存在也导致表 1 中颗粒的中值粒径 d_{50} 相应变大。表 1 提供了不同 $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 摩尔比下溶液的 pH,可以看出全部实验都在酸性条件下进行,当 $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 的摩尔比适当增大后反应速率有所下降,因此微反应器的混合性能逐渐满足反应要求,相应颗粒的粒径分布也逐渐变窄。需要强调的是,本实验虽然通过提高 $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 摩尔比适当降低了反应速率,但是该反应依然为快反应过程。根据文献报道^[18],当溶液 pH = 5.8 时 Na_3Ct 与 HAuCl_4 的反应速率是 pH = 7.2 ($n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 7.0$) 时的 30 余倍,因此利用由波纹管微混合器和毛细反应管道构成的微反应系统能够有效实施快反应条件下金纳米颗粒的连续制备,并且微反应器制备出的金颗粒的粒径分布与碱性环境中通过搅拌法制备出的金颗粒粒径分布^[18]基本一致。

在获得良好的反应效果后,进一步考察了原料浓度对于产物金颗粒的影响。实验中固定 $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 的摩尔比为 3.5,在 $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5\sim 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内改变 HAuCl_4 的浓度,相应 Na_3Ct 的浓度在 $1.75\sim 17.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内调整。如图 3(a)所示,高浓度反应有助于提高单位时间反应器的处理能力,随着 HAuCl_4 浓度的提升,颗粒的特征吸收峰变强,吸光度显著上升,显示出金纳米颗粒浓度的提升。虽然高浓度的反应物有助于扩大反应器产能,但是从 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验结果来看,颗粒的特征吸收峰有展宽的趋势。为了单独比较吸收峰的峰型,对图 3(a)的吸光度值进行归一化处理,即将不同波长下获得的吸光度 A 与同组实验 300 nm 处吸光度 A_{300} 的比值 A/A_{300} 定义为归一化吸光度 A_{normal} 。结果如图 3(b)所示,可以看出当使用归一化吸光度表示吸收光谱时,高浓度实验产物的特征峰明显发生红移并且分布变宽。表 2 所示的颗粒粒径分布情况也与光谱反映出的结果一致,产生颗粒分布变宽的主要原因一方面仍来源于体系的低 pH 带来的反应速率提升,另一方面高浓度的反应物对反应器混合性能的要求也更为苛刻。随着 HAuCl_4 的浓度的升高反应体系降低至 pH 6.0 以下,因此本实验较为适宜使用低浓度反应物合成金纳米颗粒。

在明确了反应的基本条件后,为了提升金纳米颗粒产量,尝试开展小时级连续微反应合成实验,结果发现金纳米颗粒的制备过程存在颗粒在反应

表2 不同反应物浓度实验的颗粒粒径分布

Table 2 Particle size distribution in experiments with different reactant concentrations

$C_{\text{HAuCl}_4} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH (25°C)	$Q_{\text{total}} = 400 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$	
		d_{50} / nm	PDI/%
0.5	6.2	23.2	7.3
1.0	5.8	21.9	10.1
2.5	5.5	24.7	29.0
5.0	5.3	26.2	34.1

器内壁吸附的问题。如图4所示,利用 $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 摩尔比等于3的实验条件开展连续合成研究,当微反应器工作时间达到2 h时,产物溶液颜色明显变浅,3 h后溶液的最大吸光度降低至初始值的1/4。取出水浴中的反应盘管,发现其颜色由透明变为紫红(图4中照片),部分区域更显示出伴有金属光泽的黑色,说明有大量金颗粒沉积在反应管道上。产生颗粒吸附现象的原因一方面来源于95°C的高温反应环境下柠檬酸钠与金颗粒的结合力较弱,配体保护作用被削弱的金颗粒疏水性增强,易与疏水的反应器表面相结合;另一方面单相流反应器管壁附近流速低,颗粒停留时间长,容易在奥氏熟化的作用下进一步生长并且在管道表面发生沉降。因此,需进一步通过引入惰性溶剂隔绝纳米颗粒水溶液和输水反应管道,实现微反应器的长时间稳定运行。

2.2 两相反应体系的金纳米颗粒连续制备

为了解决金纳米颗粒在反应器内的吸附问题,进一步启用了图1所示的液液两相微反应系统。从图1(b)所示的PFA毛细管内两相流照片可以看出,在疏水毛细管内部水相以液滴形式存在,因此在反

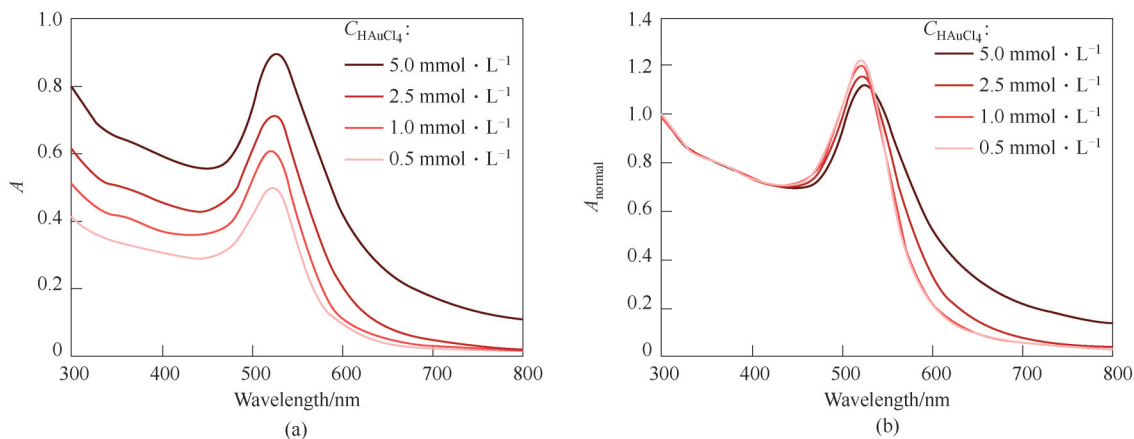
应液滴和反应器管道之间存在一层有机相薄膜^[38],该薄膜有效阻止了金颗粒接触反应管道壁面。实验结果表明:经过20 h的连续合成实验,反应管道上仍然没有任何颗粒吸附沉积现象的发生。

图5对比了相同实验体系单相和两相反应产物溶液的吸收光谱曲线。为了对比颗粒的细微差别,对该曲线也采取归一化处理并使用式(1)定义的特征半峰宽 W_λ 定量比较特征吸收峰分布情况。

$$W_\lambda = 2 \left[\lambda \left(0.5 A_{\text{max}}, \lambda > \lambda_{A_{\text{max}}} \right) - \lambda_{A_{\text{max}}} \right] \quad (1)$$

式中, λ 表示波长, A_{max} 表示最大归一化吸光度, $\lambda_{A_{\text{max}}}$ 表示最大归一化吸光度下的波长。对比结果表明两相反应产物的特征吸收峰位置与单相反应产物基本相同,但是吸收峰宽度却有所增加,两条曲线的 W_λ 分别为77 nm和98 nm,说明两相体系获得的金纳米颗粒粒径分布更宽。这一结果不符合以往对于微反应器内两相反应的认知,因为与单相反应相比两相反应的停留时间分布更窄^[39],原则上有利于消除停留时间分布引入的颗粒粒径分布不均。产生粒径变宽的主要原因可能是单相反应存在颗粒表面吸附效应,部分大颗粒因为被反应器吸附而导致被筛分,因此产物颗粒表现出了更为单一的吸收光谱。

针对两相反应在颗粒粒径分布上的不足,进一步优化反应条件以获得特征吸收峰型更优的金纳米颗粒。文献结果表明Turkevich法制备的金纳米颗粒可经过一段时间的奥氏熟化变得更为均匀^[18],因此尝试通过降低流速延长微反应器内的停留时间改善颗粒的分布状态,结果如图6(a)所示。随着反应停留时间从4.9 min延长至11.8 min颗粒的特

图3 HAuCl_4 和 Na_3Ct 浓度对金颗粒特征吸收峰的影响(实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Ct}} = 200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $\tau = 9.8 \text{ min}$, $n_{\text{Na}_3\text{Ct}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.5$)Fig.3 Effect of HAuCl_4 and Na_3Ct concentrations on the characteristic absorption peak of Au particles

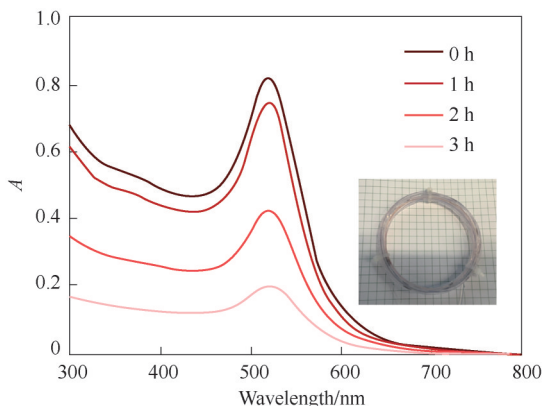


图4 单相流体系连续微反应合成实验(实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 400 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\tau = 4.9 \text{ min}$)

Fig.4 Continuous microreaction synthesis experiment in single-phase flow system

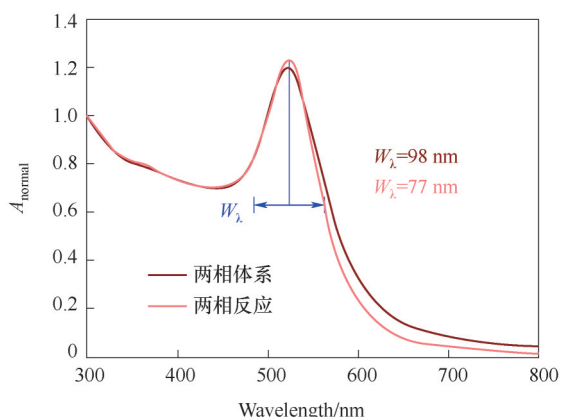
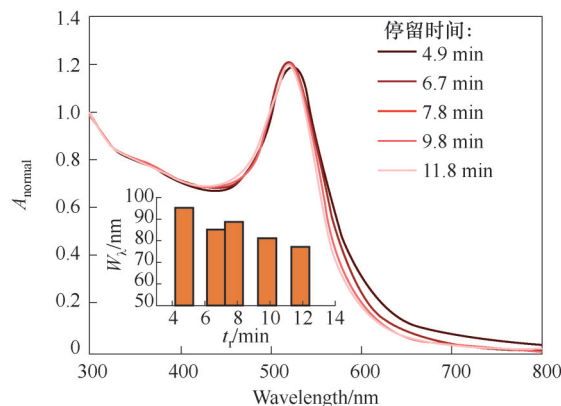


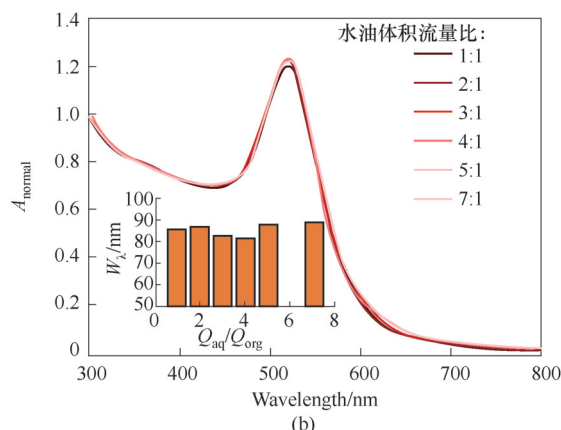
图5 单相与两相反应代表性产物颗粒的吸收光谱对比 (实验条件: $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\tau = 4.9 \text{ min}$, 单相反应 $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 400 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; 两相反应 $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 300 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.5 Comparison of absorption spectra of representative product particles of single-phase and two-phase reactions

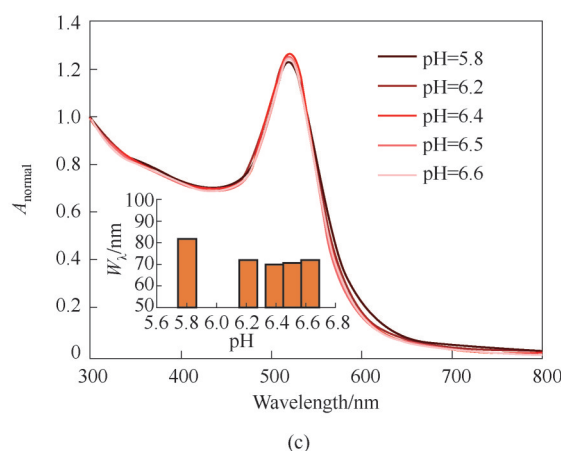
征吸收峰明显变窄,特征半峰宽 W_λ 由 96 nm 下降至 77 nm,说明进行适当的奥氏熟化可以获得粒径更均匀的金颗粒。实验结果还表明停留时间 9.8 min 和 11.8 min 的实验结果基本无差别,说明反应 10 min 后奥氏熟化的作用不再明显。考虑到惰性溶剂并不参与反应过程,大量使用虽然可以更好地分割水相液滴,但是会占用反应器体系,影响物料处理量,因此尝试优化其用量,结果如图 6(b)所示。实验结果表明:水油体积比从 1:1 到 7:1 都能起到隔绝水相和反应器壁面的效果,产物水溶液特征吸收峰半峰宽介于 82~89 nm 之间。当水油体积比为 8:1



(a)
实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 133 \sim 320 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $(Q_{\text{HAuCl}_4} + Q_{\text{Na}_3\text{Cl}})/Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 4$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$

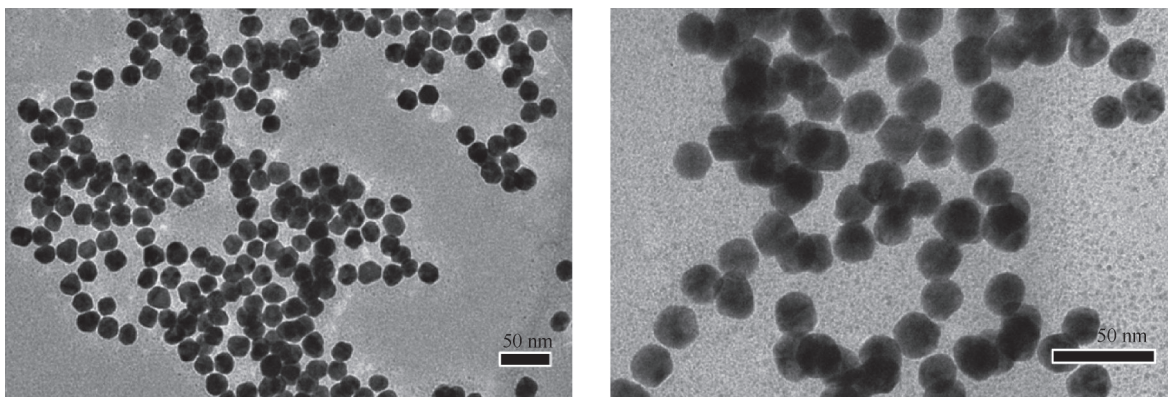


(b)
实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 200 \sim 350 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} + Q_{\text{HAuCl}_4} + Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 400 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\tau = 9.8 \text{ min}$



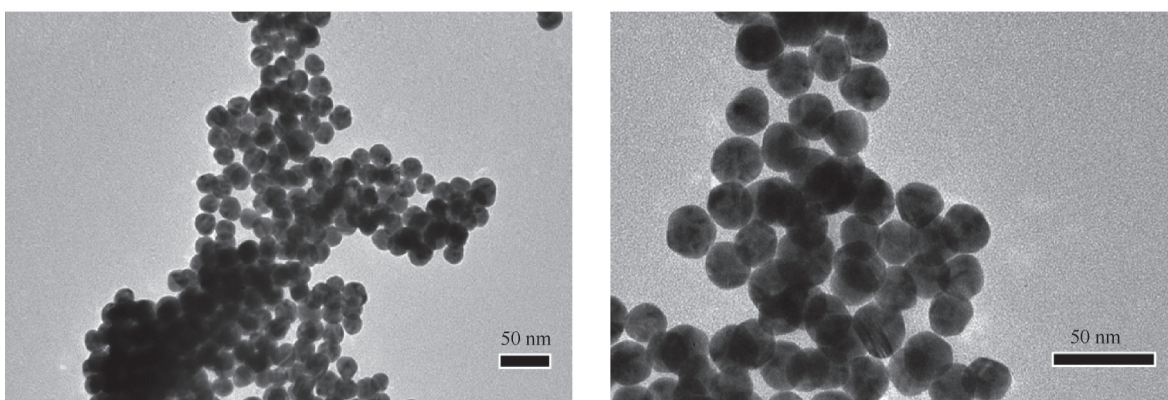
(c)
实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 320 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 160 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\tau = 4.9 \text{ min}$, Na_3Cl 中添加少量 NaOH 用于调整 pH

图6 不同反应条件对金纳米颗粒特征吸收峰的影响
Fig.6 The influences of different reaction conditions on the characteristic absorption peaks of Au nanoparticles



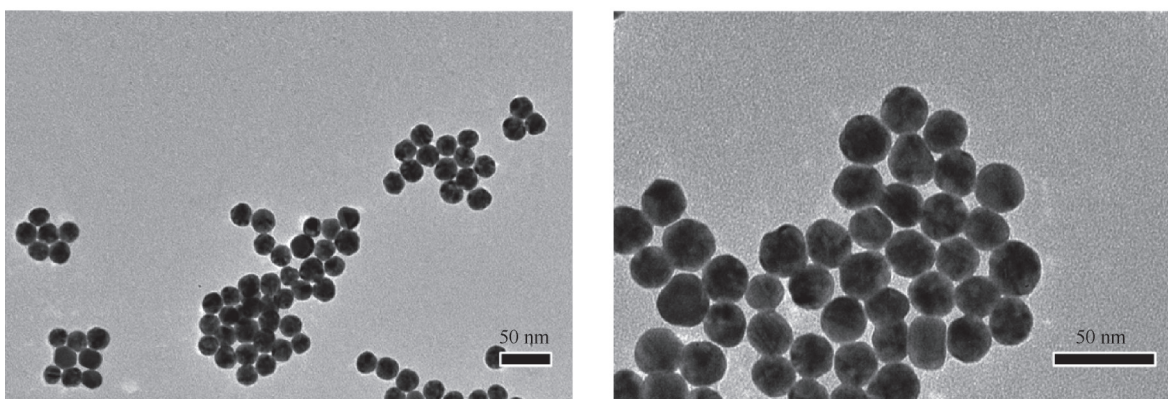
(a)

实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 320 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 160 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $\tau = 4.9 \text{ min}$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\text{pH} = 5.8$, $d_{50} = 20.8 \text{ nm}$, $\text{PDI} = 8.6\%$



(b)

实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 320 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 160 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $\tau = 4.9 \text{ min}$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\text{pH} = 6.4$, $d_{50} = 22.1 \text{ nm}$, $\text{PDI} = 7.2\%$



(c)

实验条件: $Q_{\text{HAuCl}_4} = Q_{\text{Na}_3\text{Cl}} = 320 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 160 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $\tau = 4.9 \text{ min}$, $C_{\text{HAuCl}_4} = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $n_{\text{Na}_3\text{Cl}}/n_{\text{HAuCl}_4} = 3.0$, $\text{pH} = 6.5$, $d_{50} = 22.9 \text{ nm}$, $\text{PDI} = 7.9\%$

图7 代表性产物颗粒的透射电镜照片

Fig.7 TEM images of representative product particles

时,过于悬殊的体积比导致水相液柱在反应管道内容易发生聚并,此时反应器内流动变得不稳定,实

验不能稳定进行,也无法采集稳定的产物溶液。此外,实验还考察了反应体系 pH 的微小调整对于粒

径分布的影响。通过向 Na_3Ct 溶液中添加少量 NaOH 改变反应体系的 pH 进行实验,图 6(c)所示的实验结果表明:在 $\text{pH} = 6.2\sim 6.6$ 的酸性范围内,所制备的金颗粒直径基本无差别,相应颗粒的特征吸收峰半峰宽在 $70\sim 72\text{ nm}$ 之间,略优于图 5 所示的单相体系反应结果。图 7 展示了获得的部分代表性颗粒的透射电镜照片,该实验在相对优化的实验条件下获得了分散因子小于 10% 的窄分布金纳米颗粒。

3 结 论

本文介绍了一种通过微反应系统合成窄粒径分布金纳米颗粒的方法。不同于常规间歇合成过程所使用的碱性 Turkevich 反应体系,该方法使用酸性 Turkevich 反应体系在高反应速率下实现了金纳米颗粒的连续稳定合成。所使用的微反应系统通过螺旋管混合器强化物料的快速均匀混合,引入正癸烷作为惰性溶剂防止纳米颗粒在反应器内吸附沉积,利用膜分离器实施在线油水分离实现溶剂的在线回收。研究结果表明:在 95°C 下, $\text{pH} = 5.6\sim 6.6$, HAuCl_4 浓度为 $0.5\sim 1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_3\text{Ct}/\text{HAuCl}_4$ 的摩尔比为 $3.0\sim 3.5$, 反应体系的水油体积比 ≤ 7 是较为优化的操作条件,在此条件下反应物经历 $4.9\sim 9.8\text{ min}$ 的停留时间即可完成金纳米颗粒的成核、生长、熟化过程,所制备的金纳米颗粒中值粒径为 $20\sim 24\text{ nm}$, 分散因子小于 10%。

参 考 文 献

- [1] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. Chemical Reviews, 2004, **104**(1): 293-346.
- [2] Al-Johani H, Abou-Hamad E, Jedidi A, et al. The structure and binding mode of citrate in the stabilization of gold nanoparticles [J]. Nature Chemistry, 2017, **9**(9): 890-895.
- [3] Lohse S E, Eller J R, Sivapalan S T, et al. A simple millifluidic benchtop reactor system for the high-throughput synthesis and functionalization of gold nanoparticles with different sizes and shapes[J]. ACS Nano, 2013, **7**(5): 4135-4150.
- [4] Dasog M, Hou W B, Scott R W J. Controlled growth and catalytic activity of gold monolayer protected clusters in presence of borohydride salts[J]. Chemical Communications, 2011, **47**(30): 8569.
- [5] Zhang Y L, McKelvie I D, Cattrall R W, et al. Colorimetric detection based on localised surface plasmon resonance of gold nanoparticles: merits, inherent shortcomings and future prospects [J]. Talanta, 2016, **152**: 410-422.
- [6] Boleininger J, Kurz A, Reuss V, et al. Microfluidic continuous flow synthesis of rod-shaped gold and silver nanocrystals[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, **8**(33): 3824-3827.
- [7] Du H, Chen R Y, Du J J, et al. Gold nanoparticle-based colorimetric recognition of creatinine with good selectivity and sensitivity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55**(48): 12334-12340.
- [8] Wang Y, Zeiri O, Raula M, et al. Host-guest chemistry with water-soluble gold nanoparticle supraspheres[J]. Nature Nanotechnology, 2017, **12**(2): 170-176.
- [9] Li X K, Wang J E, Sun L L, et al. Gold nanoparticle-based colorimetric assay for selective detection of aluminium cation on living cellular surfaces[J]. Chemical Communications, 2010, **46**(6): 988-990.
- [10] Yuan Z Q, Hu C C, Chang H T, et al. Gold nanoparticles as sensitive optical probes[J]. The Analyst, 2016, **141**(5): 1611-1626.
- [11] Yue G Z, Su S, Li N, et al. Gold nanoparticles as sensors in the colorimetric and fluorescence detection of chemical warfare agents [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, **311**: 75-84.
- [12] Paclawski K, Streszewski B, Jaworski W, et al. Gold nanoparticles formation *via* gold(III) chloride complex ions reduction with glucose in the batch and in the flow microreactor systems[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, **413**: 208-215.
- [13] Sebastián V, Lee S, Zhou C, et al. One-step continuous synthesis of biocompatible gold nanorods for optical coherence tomography [J]. Chemical Communications, 2012, **48**(53): 6654-6656.
- [14] Huang H, du Toit H, Ben-Jaber S, et al. Rapid synthesis of gold nanoparticles with carbon monoxide in a microfluidic segmented flow system[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2019, **4**(5): 884-890.
- [15] Azubel M, Kornberg R D. Synthesis of water-soluble, thiolate-protected gold nanoparticles uniform in size[J]. Nano Letters, 2016, **16**(5): 3348-3351.
- [16] Turkevich J, Stevenson P C, Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold[J]. Discussions of the Faraday Society, 1951, **11**: 55.
- [17] Bandulasena M V, Vladislavjević G T, Odunmbaku O G, et al. Continuous synthesis of PVP stabilized biocompatible gold nanoparticles with a controlled size using a 3D glass capillary microfluidic device[J]. Chemical Engineering Science, 2017, **171**: 233-243.
- [18] Ji X H, Song X N, Li J, et al. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, **129**(45): 13939-13948.
- [19] Jia L F, He T, Li Z P, et al. Monolayer-protected gold nanoparticle surface-bound catalysts: preparation and application [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, **31**(11/12): 1307-1315.
- [20] Li X M, Paraschiv V, Huskens J, et al. Sulfonic acid-functionalized gold nanoparticles: a colloid-bound catalyst for soft lithographic application on self-assembled monolayers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, **125**(14): 4279-4284.
- [21] Lévy R, Thanh N T K, Doty R C, et al. Rational and combinatorial design of peptide capping ligands for gold nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, **126**(32): 10076-10084.
- [22] Jung Y L, Park J H, Kim M I, et al. Label-free colorimetric detection of biological thiols based on target-triggered inhibition

- of photoinduced formation of AuNPs[J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(5): 055501.
- [23] Llevot A, Astruc D. Applications of vectorized gold nanoparticles to the diagnosis and therapy of cancer[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(1): 242–257.
- [24] Pan L J, Tu J W, Ma H T, et al. Controllable synthesis of nanocrystals in droplet reactors[J]. *Lab on a Chip*, 2018, **18**(1): 41–56.
- [25] Niu G D, Ruditskiy A, Vara M, et al. Toward continuous and scalable production of colloidal nanocrystals by switching from batch to droplet reactors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(16): 5806–5820.
- [26] Sui J S, Yan J Y, Liu D, et al. Continuous synthesis of nanocrystals *via* flow chemistry technology[J]. *Small*, 2020, **16**(15): 1902828.
- [27] Uson L, Sebastian V, Arruebo M, et al. Continuous microfluidic synthesis and functionalization of gold nanorods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **285**: 286–292.
- [28] Sebastian Cabeza V, Kuhn S, Kulkarni A A, et al. Size-controlled flow synthesis of gold nanoparticles using a segmented flow microfluidic platform[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(17): 7007–7013.
- [29] Du L, Wang Y J, Ren Z Q, et al. Preparation of Au nanocolloids by in situ dispersion and their applications in surface-enhanced Raman scattering (SERS) films[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(24): 6783–6791.
- [30] Wagner J, Köhler J M. Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor[J]. *Nano Letters*, 2005, **5**(4): 685–691.
- [31] Ftouni J, Penhoat M, Addad A, et al. Highly controlled synthesis of nanometric gold particles by citrate reduction using the short mixing, heating and quenching times achievable in a microfluidic device[J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(15): 4450–4454.
- [32] Baber R, Mazzei L, Thanh N T K, et al. An engineering approach to synthesis of gold and silver nanoparticles by controlling hydrodynamics and mixing based on a coaxial flow reactor[J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(37): 14149–14161.
- [33] Huang H, Toit H D, Besenhard M O, et al. Continuous flow synthesis of ultrasmall gold nanoparticles in a microreactor using trisodium citrate and their SERS performance[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, **189**: 422–430.
- [34] Bayazit M K, Yue J, Cao E H, et al. Controllable synthesis of gold nanoparticles in aqueous solution by microwave assisted flow chemistry[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **4**(12): 6435–6442.
- [35] du Toit H, MacDonald T J, Huang H, et al. Continuous flow synthesis of citrate capped gold nanoparticles using UV induced nucleation[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(16): 9632–9638.
- [36] Wang K, Zhang H M, Shen Y, et al. Thermoformed fluoropolymer tubing for in-line mixing[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2018, **3**(5): 707–713.
- [37] Adamo A, Heider P L, Weeranoppanant N, et al. Membrane-based, liquid-liquid separator with integrated pressure control[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(31): 10802–10808.
- [38] Song J, Zhang S L, Wang K, et al. Synthesis of million molecular weight polyacrylamide with droplet flow microreactors[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, **98**: 78–84.
- [39] Wang K, Luo G S. Microflow extraction: a review of recent development[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, **169**: 18–33.