

# 金属化微生物细胞镀层导电性研究

## Conductive Characters Research of Deposition Surfaces of Metallized Microorganism Cells

陈 博, 蔡 军, 张德远

(北京航空航天大学 机械工程及自动化学院, 北京 100083)

CHEN Bo, CAI Jun, ZHANG De-yuan

(School of Mechanical Engineering and Automation,  
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**摘要:** 从 5 种不导电的材料中筛选出化学镀效果最佳的材料作为基体, 通过 SEM, EDX 对比该基体与细胞的表面镀层, 最终通过测量所选基体表面镀层的电阻率间接研究 7 种用于微生物细胞金属化的镀层的导电性。结果表明: 所选基体和细胞的表面镀层组成和成分基本一致; 7 种镀层中含 Cu 量达 100% 的镀层导电能力最强, 含 Ni 76.08 %, Fe 15.53 %, P 8.38 % (原子分数) 的 NiFeP 镀层导电能力最差, 4 种含 Cu 的镀层中, 随含 Cu 量增加导电能力增强, 但并非线性相关。

**关键词:** 生物加工; 化学镀; 电阻率; 空心微颗粒; 微生物

**中图分类号:** TH 16; TB 34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4381(2005) 12-0026-04

**Abstract:** Microorganism cells with different shapes such as sphere, rod-shape and helical shape, can be metallized to form hollow conductive metal-coated microparts by an electroless deposition technique, but the conductive characters were difficult to research directly. The optimal deposition substrate was selected from 5 nonconductive materials. The components of the electroless layers of selected samples and cells were compared by SEM and EDX analyses. Then the conductive characters of 7 kinds of deposition layers used for microorganism cells were researched indirectly by measuring the resistivities of the surfaces of selected substrates. The results showed that the components of the layers of selected substrates and cells were basically same. Among these 7 deposition layers, the conductive capability of Cu with 100% Cu was highest and the conductive capability of NiFeP with Ni 76.08 %, Fe 15.53 %, P 8.38 % (atom fraction) was lowest. Among 4 layers which contain Cu component, the conductive capability increased with the proportion of Cu, but did not match linear relation.

**Key words:** bio-machining; electroless deposition; resistivity; hollow microparticle; microorganism

在物理和化学形式的加工方法之外, 还有生物加工方法, 利用微生物生理特性的生物去除成形加工<sup>[1-5]</sup>和基于生物形态特征的生物约束成形加工<sup>[6-11]</sup>方法的可行性都已得到证实和相应的研究。化学镀是目前生物约束成形加工所采用的方法, 前期的研究已经分别在球形的固囊酵母菌和杆形的蜡状芽孢杆菌上实现了化学镀金属化, 得到了具有一定强度、表面镀层致密连续的球形和杆形空心微米级金属化颗粒。对空心金属化微功能颗粒, 国内外相关研究只有脂质微管金属化<sup>[12-16]</sup>和空心玻璃球化学镀或溅射<sup>[17]</sup>, 但不管是脂质微管还是空心玻璃球都很难在形体上有进一步突破, 而微生物形体多样, 采用相同的工艺可以进一步制备出更多形体的空心微结构或功能材料。微生物细胞金属化微颗粒由于质量轻、形体多样、尺寸微小、取材方便、表面镀层可调等综合优势在微波吸收和电磁屏蔽领域具有一定的应用潜力。其表面镀层的导电性

是影响整体性能的因素之一, 但有关金属化微生物细胞表面镀层导电性的研究报道较少。

本工作从 5 种不导电的材料中筛选出适合的材料为基体, 化学镀后通过 SEM 和 EDX 与金属化微生物细胞镀层进行比较和分析, 最终通过对这种基体表面镀层电阻率和成分的测量间接研究 7 种用于微生物细胞金属化的镀层的导电性, 为金属化微生物细胞表面镀层导电性的研究提供了一种手段, 为这种空心功能颗粒的进一步研究和应用提供了参考。

### 1 导电性能测量方法的确定

#### 1.1 导电性能的测量依据和可行性

导体的导电能力可以通过导体的电阻率衡量, 电阻率 越小导电能力越强。电阻率可由式(1)计算:

$$= \frac{R \cdot S}{L} = \frac{R \cdot a \cdot t}{L} \quad (1)$$

式中:  $R$  是电阻;  $S$  是横截面面积;  $a$  和  $t$  分别是横截面宽度和厚度;  $L$  是导体长度。

金属化微生物细胞的表面镀层致密连片, 微观上是空心导体, 但由于微生物细胞尺寸微小, 金属化后形成的空心微颗粒表面镀层导电性能难以测量, 所以本工作将不导电的材料加工成尺寸一定的试样, 通过与微生物细胞相近的金属化工艺在其表面沉积金属镀层后, 测量电阻率, 以对比分析导电镀层。虽然在微生物体表面和其它材料表面沉积镀层其具体特性会有相应的差异, 但考虑到研究的目的主要是对比和筛选, 所以这种间接测量的方法是可行的。

## 1.2 基材准备

5种不导电的材料分别为 ABS 塑料、尼龙、PVC 塑料、有机玻璃和透明投影胶片。加工成长 40mm, 宽 5mm 的试件, 然后经过化学或机械粗化 除油 敏化与活化 解胶等预处理步骤。

预处理中, 粗化需均匀, 将试件浸入液体时要经常翻动, 每步处理后, 都要用去离子水彻底清洗试片。

## 1.3 化学镀

试件经上述处理后, 即可进行化学镀。7 种镀层分别为 CoNiP, NiP, NiFeP, NiCuP, Cu(1 号), Cu(2 号) 和 Cu(3 号)。其中, CoNiP 镀液含硫酸镍 0.04mol/L、硫酸钴 0.06mol/L、次亚磷酸钠 0.2mol/L、苹果酸钠 0.4mol/L、丙二酸钠 0.3mol/L、丁二酸钠 0.5mol/L 和硫酸铵 0.1mol/L; NiP 镀液含硫酸镍 0.09mol/L、次亚磷酸钠 0.24mol/L、焦磷酸钠 0.13mol/L、三乙醇胺 0.67mol/L、柠檬酸钠 0.05mol/L、氯化铵 0.56mol/L 和氟化钠 0.01mol/L; NiFeP 镀液含硫酸镍 0.029mol/L、硫酸亚铁 0.054mol/L、次亚磷酸钠 0.31mol/L、酒石酸钾钠 0.21mol/L、蔗糖 0.006mol/L 和硼酸 0.081mol/L; NiCuP 镀液含硫酸镍 0.15mol/L、硫酸铜 0.004mol/L、次亚磷酸钠 0.24mol/L、柠檬酸钠 0.14mol/L 和醋酸钠 0.52mol/L; Cu(1 号) 含氯化镍 0.0042mol/L、硫酸铜 0.014mol/L、甲醛 0.44mol/L、酒石酸钾钠 0.12mol/L、氢氧化钠 0.17mol/L、碳酸钠 0.030mol/L; Cu(2 号) 含氯化镍 0.0084mol/L、硫酸铜 0.028mol/L、甲醛 0.4mol/L、酒石酸钾钠 0.089mol/L、氢氧化钠 0.38mol/L; Cu(3 号) 含硫酸铜 0.060mol/L、甲醛 0.27mol/L、乙二胺四乙酸二钠 0.11mol/L、氢氧化钠 0.5mol/L。

将试件放入镀液中, 用水浴加热到施镀温度, 施镀 30min 后, 将试件从镀液中取出, 清洗干净, 在 60℃ 烘箱内烘干。

## 1.4 镀层电阻率的测量

打磨试样的四边, 在试样的表面形成一个截面积为  $(5 \pm t) \text{mm}^2$ , 长度为 40mm 的金属镀层, 然后测量横截面厚度和电阻, 再通过式(1) 计算得到镀层的电阻率值。

## 1.5 测量仪器

在 Nikon Measuring Microscope MM-40 型显微镜下, 使用 Nikon SG-212 Digital Counter 型光栅测量仪测量横截面厚度( $t$ )。使用江苏常州同惠电子有限公司产的 MODEL TH2818 型自动元件分析仪测量电阻( $R$ )。

用牛津 Oxford Link 860 型能谱分析仪进行镀层的能谱成分分析, 用剑桥 Cambridge 250 型扫描电镜观察镀层的表观形貌和微结构。

# 2 结果和讨论

## 2.1 试样的化学镀结果

在同样的条件下, 对 5 种不导电材料制备的试件进行 CoNiP 化学镀后, 有如下现象: 对 ABS 塑料试件, 在反应进行到 15min 的时候溶液中出现黑色渣滓, 最终镀层不均匀; 对尼龙试件, CoNiP 镀液对试件有部分腐蚀作用, 试件被破坏; 对 PVC 试件, 在反应时间达到 30min 时还未见到有明显的镀层沉积, 沉积速度缓慢, 镀层不连续; 对有机玻璃, 反应缓慢, 溶液产生黑色絮状沉淀, 最终镀层不稳定, 易剥落; 对透明投影胶片的表面镀层最为均匀稳定, 同时没有沉淀产生。对透明投影胶片试件进行其他 6 种镀液的化学镀实验, 也得到了连续均匀的镀层, 所以最终选用透明投影胶片作为导电性能测量的基材。

对应每种镀层制备 3 个样件, 每个样件测量 3 个电阻值和 5 个厚度值, 分别取平均值进行计算, 再取 3 个样件电阻率的平均值作为该种镀层的电阻率值。

## 2.2 微生物细胞与胶片表面镀层对比

图 1-3 所示分别是固囊酵母菌, 蜡状芽孢杆菌和透明投影胶片化学镀 CoNiP 30min 后在扫描电镜下的表面形貌及面成分分析。三种基体镀层含 P 量(原子分数, 下同) 分别是 6.20%, 7.58%, 5.35%; 含 Ni 量分别是 36.48%, 40.20%, 36.34%; 含 Co 量分别是 57.32%, 52.21%, 58.31%。从数据中看出, 胶片和细胞表面镀层的组成相同, 成分比例略有不同, 但基本一致。通过 NiP, NiFeP, NiCuP 的对比也能得出同样的结果。因此通过胶片来间接研究微生物细胞表面的镀层导电性具有参考价值。

## 2.3 镀层的导电性能比较和分析

表 1 是 7 种镀层经测量和计算后得出的电阻率值, 表 2 是 EDX 成分分析。如表 1 所示, 电阻率大小

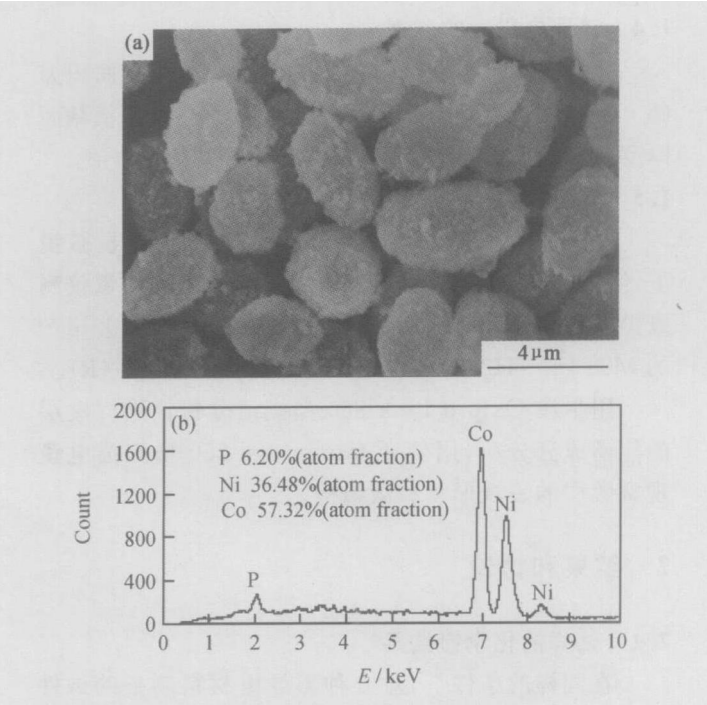


图 1 固囊酵母菌化学镀 CoNiP 后 SEM(a) 和 EDX(b) 分析

Fig. 1 SEM- EDX analyses of CoNiP layers on Ceteramyces matritensis (a) SEM; (b) EDX

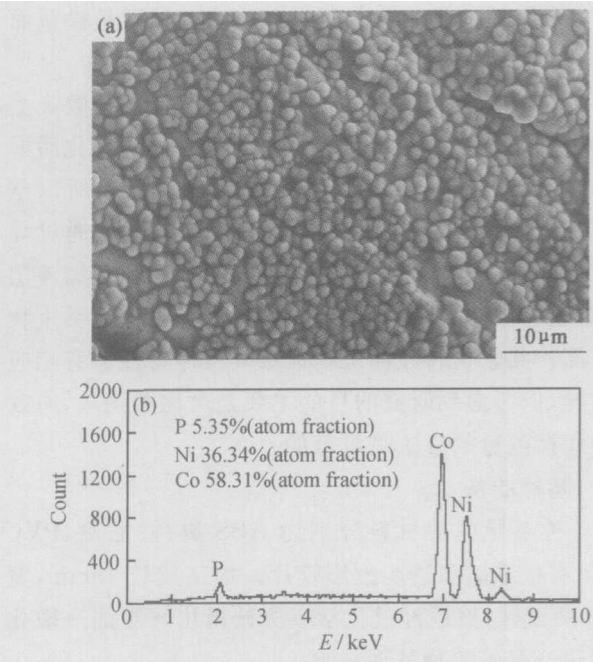


图 3 胶片化学镀 CoNiP 后 SEM(a) 和 EDX 分析(b)

Fig. 3 SEM- EDX analyses of CoNiP layers on film (a) SEM; (b) EDX

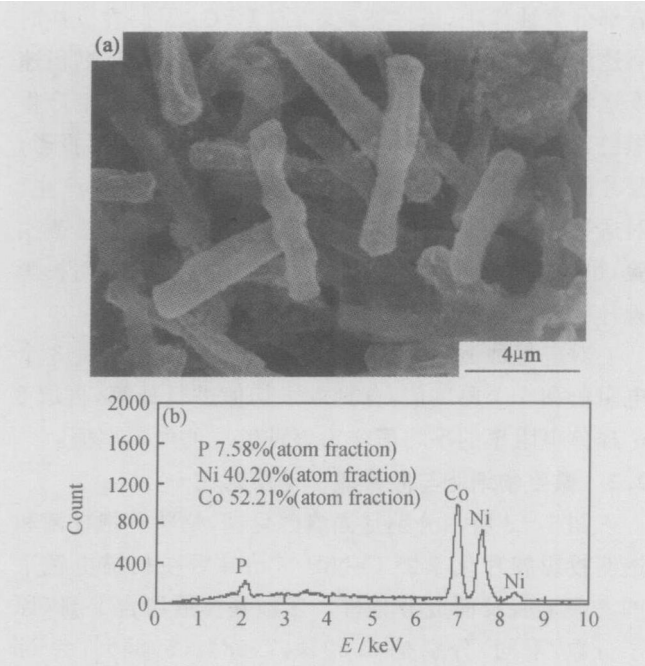


图 2 蜡状芽孢杆菌化学镀 CoNiP 后 SEM(a) 和 EDX(b) 分析

Fig. 2 SEM-EDX analyses of CoNiP layers on Bacilli cereus (a) SEM; (b) EDX

Cu 的 4 种镀层中, 随 Cu 含量增加, 镀层导电能力增强, 但并非线性相关, 如图 6 所示。

表 1 镀层电阻率

Table 1 Resistivities of Layers

Layer	Resistivity/( cm)
CoNiP	2. 167 10 <sup>-3</sup>
NiP	2. 255 10 <sup>-2</sup>
NiFeP	2. 018
NiCuP	2. 335 10 <sup>-3</sup>
Cu( 1)	2. 257 10 <sup>-3</sup>
Cu( 2)	3. 214 10 <sup>-4</sup>
Cu( 3)	2. 709 10 <sup>-4</sup>

表 2 表面镀层的成分(原子分数/ %)

Table 2 Component of layers ( atom fraction/ %)

	P	Co	Ni	Fe	Cu	O	C
CoNiP	5. 35	58. 31	36. 34	0	0	0	0
NiP	7. 22	0	92. 78	0	0	0	0
NiFeP	8. 38	0	76. 08	15. 53	0	0	0
NiCuP	7. 59	0	88. 61	0	3. 8	0	0
Cu( 1)	0	0	1. 08	0	39. 88	28. 56	30. 48
Cu( 2)	0	0	2. 47	0	97. 53	0	0
Cu( 3)	0	0	0	0	100	0	0

3 结论

(1) 相同条件下, 在 5 种不导电的材料中, 透明投影胶片的表面最易沉积均匀连续的镀层, 因此最适合作为研究表面镀层导电性的基材。

(2) 胶片表面和微生物细胞表面的镀层组成和成分基本一致, 因此通过胶片来间接研究微生物细胞表

关系为: NiFeP> NiP> NiCuP> Cu( 1)> CoNiP> Cu( 2)> Cu( 3)。而导电能力与电阻率成反比。7 种镀层中, 含 Cu 量达 100% 的 Cu( 3) 镀层导电能力最强, 其电子能谱如图 4 所示。NiFeP 镀层导电能力最差, 其能谱如图 5 所示。另外从成分分析中可以看出, 在含

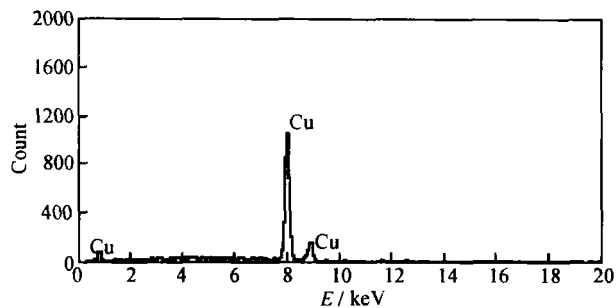


图4 Cu(3号)镀层的电子能谱图

Fig. 4 Electron energy photo of Cu (3) layer

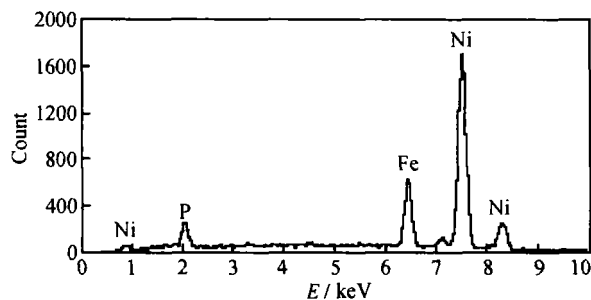


图5 NiFeP 镀层的电子能谱图

Fig. 5 Electron energy photo of NiFeP layer

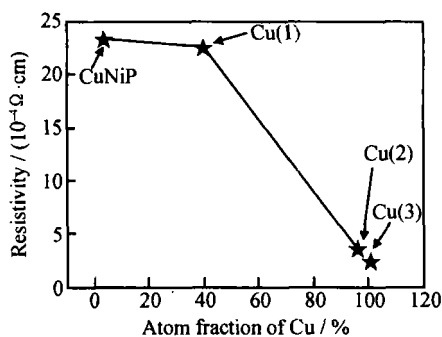


图6 Cu 含量与镀层电阻率的关系

Fig. 6 Relationship of Cu and resistivity of layers

面的镀层导电性具有参考价值。

(3)在7种用于微生物细胞金属化的镀层中,Cu(3)镀层的导电能力最强,NiFeP的导电能力最差。同时成分分析得出,Cu含量对导电性能影响较大,4种含Cu的镀层中,随Cu的含量增大,镀层导电能力增强,但并非线性相关。

#### 参考文献

- [1] 张德远,李雅芹,孙以凯.生物加工金属材料的可行性研究[J].中国科学(C辑),1997,27(5):410-414.
- [2] 张德远,李雅芹,吴依陶.生物加工纯铜的动力学与热力学研究[J].中国科学(C辑),1999,29(2):132-137.
- [3] 李雅芹,张德远.氧化亚铁硫杆菌对金属铜的加工[J].微生物学报,2000,40(3):327-334.

- [4] ZHANG De-yuan. The progress of biomachining[A]. The 4th International Conference on Frontiers of Design and Manufacturing (ICFDM) [C]. Beijing: International Academic Publishers, 2000. 17-19.
- [5] 张德远,黎向锋,李雅芹.生物制造——一种新型的微/纳米制造技术[J].航空制造技术,2001,(4):51-53.
- [6] CAI Jun, LI Ya-qin, LI Xiang-feng, et al. Behavior of micro magnetic particles in an opposed-poles orientation magnetic field [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 246(1-2):36-39.
- [7] CAI Jun, LI Ya-qin, LI Xiang-feng, et al. Study of biomachining based on bacteria body[A]. Pacific Rim Workshop on Transducers and Micro/ Nano Technologies [C]. Xiamen: Xiamen University Press, 2002. 765-768.
- [8] LI Xiang-feng, LI Ya-qin, CAI Jun, et al. Metallization of bacteria cells [J]. Science in China, 2003, 46(2):161-167.
- [9] CAI Jun, LI Ya-qin, LI Xiang-feng, et al. Research on magnetic metallization of bacterial cells [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(2):210-214.
- [10] CAI Jun, LI Ya-qin, ZHANG De-yuan. Artificial dielectric properties of microscopic metallized rodlike bacteria cells in composites [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(12):8097-8100.
- [11] CAI Jun, LI Ya-qin, LI Xiang-feng, et al. Bio-limited forming technology based on microorganism and its application [A]. The Seventh International Conference on Progress of Machining Technology (ICPMT) [C]. Beijing: Aviation Industry Press, 2004. 281-285.
- [12] KREBS J J, RUBINSTEIN M, LUBITZ P, et al. Magnetic properties of permalloy-coated organic tubules [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(10):6404-6406.
- [13] SCHOEN P E, LODGE J K. RF surface wave attenuating dielectric coatings composed of conducting, high aspect ratio biologically-derived particles in a polymer matrix [P]. USA Patent: 6452564, 2002-09-17.
- [14] SCHNUR J M, SCHOEN P E, YAGER P. Metal clad lipid microstructures [P]. USA Patent: 4911981, 1990-03-27.
- [15] GAMBLE J, YATS L D. EMI shielding composites [P]. USA Patent: 5399295, 1995-03-21.
- [16] BEHROOZI F, ORMAN M, REESE R, et al. Interaction of metallized tubules with electromagnetic radiation [J]. Journal of Applied Physics, 1990, 68(7):3688-3693.
- [17] DAWSON M H, SUFFREDINI L P, JOHN R, et al. Anti-radar means and techniques [P]. USA Patent: 4173018, 1979-10-30.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59975007);国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2001AA421120)

收稿日期:2005-05-25;修订日期:2005-09-09

作者简介:陈博(1980-),女,博士,主要从事微纳米生物加工研究,联系地址:北京航空航天大学705信箱(100083)。