

doi:10.3788/gzxb20134205.0555

金属化生物颗粒的制备与性能测试

孙杜娟, 胡以华, 顾有林, 王勇, 李乐

(脉冲功率激光技术国家重点实验室(电子工程学院); 电子制约技术安徽省重点实验室, 合肥 230037)

摘 要:针对当前军、民用领域对新型包覆型功能材料的需求,以花粉作为内核,采用化学镀铜方法,制备了表面包覆铜膜的金属化花粉,利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和微波测试系统对金属化花粉的结构特性、红外与微波波段电磁特性进行了测试与分析.扫描电子显微镜图显示,花粉金属化后形态保持良好、未发生破裂或变形,铜镀层厚度均匀、结构致密,镀层厚度在 $1\ \mu\text{m}$ 左右.红外和微波波段实验结果表明,金属化花粉的红外与微波波段电磁特性主要与其铜镀层决定,镀铜后花粉对红外和微波具有强反射和强吸收作用.金属化花粉颗粒以其金属外壳的强电磁衰减能力和花粉内核的低密度轻质特性,具有作为新型红外和微波波段功能材料的潜力.

关键词:电磁特性;生物加工;花粉金属化;化学镀铜

中图分类号:TQ153.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)05-0555-4

Preparation and Performance Testing of Metallic Biologic Particles

SUN Du-juan, HU Yi-hua, GU You-lin, WANG Yong, LI Le

(State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology(Electronic Engineering Institute); Anhui Province Key Laboratory of Electronic Restriction, Hefei 230037, China)

Abstract: Focusing on demands in military and civilian fields for new coated composite functional material, farinas, using as nucleus and metallized by chemical plating copper method, are enwrapped by cupreous crusts and made into metallic farinas. By using scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectrometer and microwave testing system, metallic farinas' structure characteristic, electromagnetic properties in infrared and microwave band are tested. The SEM picture shows that metallic farinas have complete morphology, without fracture or deformation. Their cupreous crusts' thickness is homogeneous, about $1\ \mu\text{m}$, and have compact structure. The results of infrared and microwave band experiments show that metallic farinas' electromagnetic properties in infrared and microwave band are determined by their cupreous crusts, reflecting and absorbing infrared and microwave intensively. Metallic farinas, whose metallic crusts have strong attenuation capability and farina nuclus are lightweight, are practicable to be used as functional material in infrared and microwave band.

Key words: Electromagnetic properties; Biological process; Farina metallization; Chemical plating copper

0 引言

金属材料对电磁波具有强吸收和强反射作用,是红外、微波功能材料的重要组成部分.但是,单一金属材料往往存在着质量密度过高、制备工艺复杂、

微观结构形态难控等问题,影响了其在军、民用领域的广泛使用.为了解决上述问题,国内外研究人员开展了大量工作^[1-2].其中,以轻质微粒作为核芯,表面利用物、化方法镀上金属薄膜的新型包覆型功能材料以其低密度、良导电、形态可控等优势,成为了当

基金项目:国家自然科学基金(No.61271353)资助

第一作者:孙杜娟(1984-),女,博士研究生,主要研究方向为生物电磁特性和生物加工. Email:19831119xk@163.com

导师(通讯作者):胡以华(1962-),男,教授,主要研究方向为光电信息处理. Email:skl_hyh@163.com

收稿日期:2012-07-30;录用日期:2012-11-06

前材料学领域的研究热点之一。

目前,金属化包覆型功能材料往往采用粉煤灰、玻璃微珠、塑料等作为核芯.这些材料本身就存在制备工艺复杂、形态与结构单一以及颗粒密度较大等缺点,并不能完全满足当前需求.针对这一现象,利用生物加工方法,采用具有形态种类丰富、粒径选择范围广、培养加工快捷方便、质量密度低等特点的微生物、花粉、芽孢等生物颗粒作为核芯,制备金属化生物颗粒,对发展新型微结构或功能材料具有非常重要的意义。

国内外已经出现关于金属化微生物菌体和金属化脱氧核糖核酸(Deoxyribonucleic Acid, DNA)的相关报道^[3~8].黎向锋等以固囊酵母菌和蜡状芽孢杆菌作为模板,研究菌体金属化工艺,在菌体表面成功镀上了镍磷膜^[3].Lund等^[4]采用蒸发方法使金沉积在DNA分子上,实现了干燥环境下DNA的金属化.Hopkins等^[5]采用非化学方法对DNA进行金属化处理,制备出了直径约为10纳米的纳米线,对量子干涉仪器的发展具有重要意义.此外,陈博等通过溶胶-凝胶法制备出了磁性化微生物细胞^[6].但是,目前还未见到关于花粉金属化的相关报道,特别是关于金属化花粉的红外、微波波段电磁特性的研究报道在国内外还都未见到。

相对微生物菌体和DNA大分子,花粉具有结构规则、尺寸集中、原料来源广等特点,本文以花粉作为轻质内核,研究金属化花粉的制备方法和红外、微波波段电磁特性。

1 金属化油菜花粉制备实验

1.1 样品制备

论文选择破壁后油菜花粉作为核芯,采用化学镀方法^[9-10]制备金属化油菜花粉样品。

首先,将20 mL无水乙醇加入花粉中,放置20 min后过滤分离,用蒸馏水清洗后放于干净烧杯中;然后,加入敏化液,放置10 min,离心分离并用蒸馏水清洗3~4次,过滤;第三步,将花粉加入AgNO₃活化液中,磁力搅拌活化10 min,蒸馏水清洗至中性,滴入少量稀甲醛溶液,过滤;第四步,将花粉加入镀液中,添加甲醛直至过量,利用电磁搅拌仪器进行搅拌,速度控制在500~600 r/min,搅拌30 min,温度控制在60~65℃,搅拌时加入少量NaOH溶液,维持PH值在12~13;最后,蒸馏水多次清洗,真空抽滤,45~50℃红外干燥箱烘干。

化学镀铜方法^[7-8]制备金属化花粉颗粒的总体工艺路线为:①花粉除油→②敏化→③活化→④镀

铜→⑤过滤冲洗→⑥烘干。

敏化液的配制:1gSnCl₂置于200 mL烧杯中,加入4.5 mL浓盐酸,加热,待溶液澄清后加入蒸馏水至100 mL;

活化液的配制:0.2gAgNO₃置于200 mL烧杯中,加入100 mL蒸馏水搅拌溶解;

镀铜溶液配方如表1所示。

表1 镀铜溶液配方

Table 1 The copperizing bath components

Component	CuSO ₄ ·5H ₂ O	NaOH	CaCO ₃	C ₃ H ₈ O ₃	HCHO (36%)
Content	100 g/L	100 g/L	8 g/L	30 g/L	42 mL

1.2 样品扫描电子显微镜图分析

利用日立JSM-6700F型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对金属化花粉样品的形貌进行观察和分析,如图1所示:①原花粉表面成功附着了均匀、致密的铜镀层;②金属化花粉的形状近似为球体,形态保持良好,花粉核芯未发生破裂或者变形;③金属化花粉的尺寸分布较为集中,直径约为7 μm,由于其核芯的平均直径在5 μm左右,因此,镀层的厚度约为1 μm。

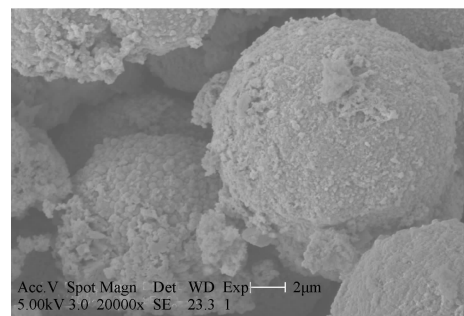


图1 金属化花粉 SEM图

Fig. 1 The SEM picture of metallic farinas

根据上述数据,假设金属化花粉铜镀层质量密度与纯铜密度相同(8.5 g/cm³),厚度为1 μm;花粉核芯的质量密度为1.5 g/cm³,半径等于2.5 μm.计算得到整个金属化花粉的等效质量密度ρ约为5.9 g/cm³.因此,以花粉作为核芯,制备得到的金属化颗粒同纯铜颗粒相比质量密度大大降低.此外,同种(同批)花粉样品的尺寸与形态差异不大、形状较为规则,作为核芯,制备得到的金属化花粉颗粒具有尺寸分布集中、形态结构规则等特点。

2 红外与微波波段电磁特性测试分析

2.1 红外波段电磁特性测试与分析

利用尼高力MAGNA-IR750型傅里叶变换红外光谱仪采集镀铜前后油菜花粉的FTIR光谱.波数范围4000~400 cm⁻¹,结果如图2所示。

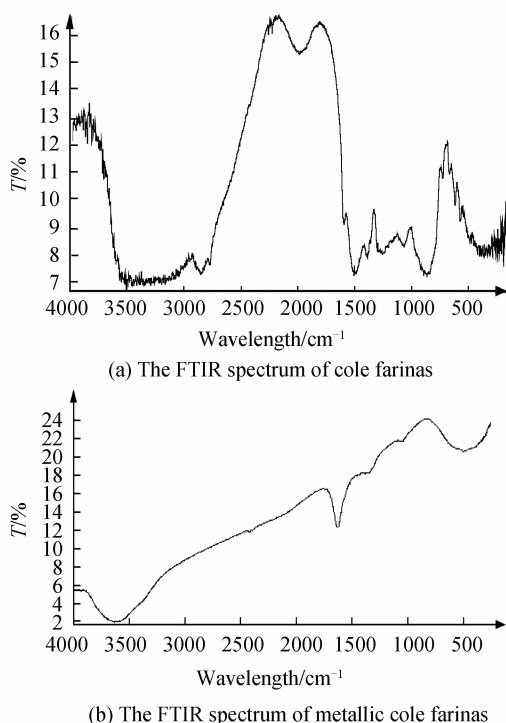


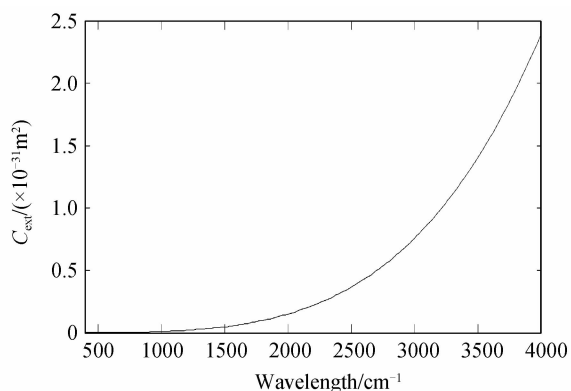
图2 镀铜前后花粉 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of cole farinas and metallic cole farinas

比较图 2(a)、(b)中的两条曲线可以看到:

1)图(b)中已经无法观察到原花粉丰富、复杂的吸收峰或吸收谱.由于铜镀层的强反射和强吸收作用^[11],红外波在颗粒表面被显著反射,部分进入铜镀层的红外波的能量也由于铜的强吸收作用而迅速衰减,无法到达花粉核芯并再次穿透铜镀层.

2)花粉镀铜后,随着波数的减小透过率增大.可以用 Mie 散射定律^[12]解释这一现象.在 KBr 压片中,金属化花粉颗粒被分散,可以视为独立的球体,假设整个颗粒在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段内的有效介电常量保持不变,复折射率 m 等于 1.5,半径 r 等于 $3.5\ \mu\text{m}$.图 3 给出了金属化花粉颗粒对 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段电磁波的散射截面 C_{ext} 曲线.可以看到,在整个 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段,随着波数的增加,

图3 金属化花粉颗粒散射截面 C_{ext} 曲线Fig. 3 The scattering section C_{ext} curve of metallic farinas

C_{ext} 值增大,颗粒对电磁波的衰减增强.因此,随着波数的减小,电磁波透过率增大.

3)镀铜前后花粉颗粒 FTIR 光谱在 650 cm^{-1} ($15.38\ \mu\text{m}$)、 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ ($6.06\ \mu\text{m}$)和 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ ($2.94\ \mu\text{m}$)附近出现了相似的吸收峰.其中, 650 cm^{-1} 的吸收主要是由 C-H 键弯曲振动形成的; $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收可能是由 C=C 双键伸缩振动以及蛋白质中酰胺键的 $>\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动形成的; $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ ($2.94\ \mu\text{m}$)附近的吸收带主要对应水分子或蛋白质分子间的氢键伸缩振动以及蛋白质分子中酰胺键的 N-H 伸缩振动.上述吸收峰的存在主要有两个原因:第一,镀铜处理不当,还有极少数花粉未被顺利镀铜;第二,清洗干燥不完全,使颗粒表面附着少量水.

4)该金属化花粉具有作为红外烟幕材料的应用潜力.图(b)中, $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内电磁波的透过率均在 25% 以下,甚至达到 2%.这是因为铜镀层的存在使得该金属化花粉具有强吸收和强散射红外波段电磁波的能力.与此同时,轻质核芯使得金属化花粉的密度大大低于常规匀质金属粉末型烟幕材料,所以金属化花粉既具有强衰减红外辐射的能力又具有低密度的优点,故而具有作为红外烟幕材料的应用潜力.

需要注意的是, $1\ 500\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内,图 2(a)、(b)中曲线表明纯花粉溴化钾压片的透过率小于金属化花粉溴化钾压片的透过率.但是,这并不表示在这一波段金属化花粉的红外衰减效果要弱于纯花粉的.镀铜花粉颗粒和纯花粉颗粒压片中的待测样品的含量在毫克量级,在压片制作过程中无法精确控制压片中样品的含量,因此本文认为针对 FTIR 光谱中的透过率数据适宜采用定性分析,而非定量比较.实际上,金属铜被制备成微米量级大小的粒子作为烟幕干扰材料使用,正是由于铜作为良导体,对红外辐射具有非常显著的电磁衰减效果.金属化后的花粉颗粒能够凭借其铜镀层的强衰减效果,在红外波段的电磁衰减能力显著强于纯花粉.

2.2 微波波段电磁特性测试与分析

考察金属化花粉涂层的反射率是分析其作为雷达涂层可行性的重要依据.微波波段的样品反射特性测试的实验环境和主要试验仪器如图 4.实验在某微波暗室进行,主要实验仪器有:

1)微波喇叭馈源;

2)AV4032A 多功能微波频谱分析仪,9 KHz~18 GHz;

3) Agilent E8257D PSG Analog Signal Generator,250 KHz~20 GHz.

以微波透明材料聚氯乙烯泡沫板作为基板,利用筛子将金属化花粉样品均匀地分散在基板中心薄膜上,透明胶带固定,制成金属化花粉样品板.图5给出了样品板对3~18 GHz波段微波的反射率曲线,曲线横坐标 Frequency/GHz 为频率,纵坐标 R/dB 为反射率.

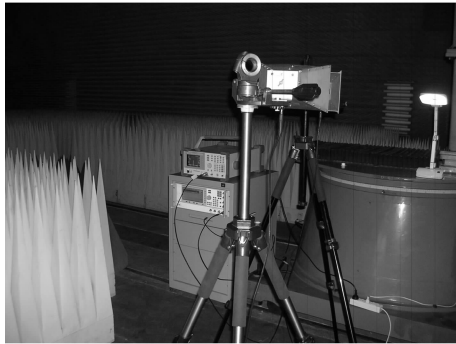


图4 微波实验的实验环境

Fig. 4 The Microwave experiment laboratory

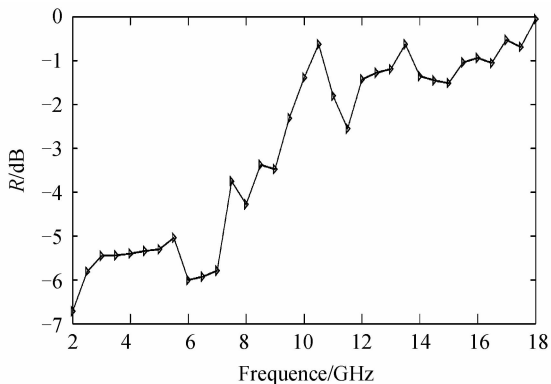


图5 金属化花粉样品板的反射率

Fig. 5 Microwave reflectivity of the metallic farinas sample board

根据图5,金属化花粉样品板对2~18 GHz微波的反射率均在一7 dB以上;随频率增大,反射率逐渐增大;当频率大于等于10 GHz时,反射率均在一2 dB以上.可以看到,金属化花粉样品板对2~18 GHz微波的反射较强,阻抗匹配效果较差.分析原因,这是因为铜属于抗磁性物质,电导率高而磁导率低,对低频波具有很高的反射率.

针对金属化花粉阻抗匹配效果差的问题,可以考虑通过增大其磁导率,实现颗粒与周围空间的波阻抗匹配,强化颗粒的吸波性能.例如,可以制备铁氧体-金属化花粉,在金属化花粉表面通过喷涂法或者化学镀方法镀上一层 Fe_3O_4 ,使颗粒磁导率提高.本项目组已经实现了化学方法制备铁氧体化花粉,铁氧体-金属化花粉的制备工艺还在进一步摸索中.

3 结论

论文采用化学镀铜方法,制备了金属化油菜花

粉,实验结果表明:1)通过化学镀铜处理,能够在油菜花粉表面包覆铜金属层;2)制备的金属化花粉颗粒表面铜镀层均匀、致密,颗粒形态保持良好、尺寸分布集中,质量密度较纯铜颗粒大大降低;3)FTIR光谱测定结果表明,金属化花粉颗粒的电磁特性由其铜镀层决定,对红外波具有强衰减能力,金属化花粉颗粒以其对红外波的强衰减能力和质量密度低的特点,具有作为红外烟幕材料的应用潜力;4)该金属化花粉样品板的微波波段反射率很高,因此无法将颗粒直接作为雷达隐身涂料使用,需要通过后续处理使涂层与自由空间的波阻抗相匹配.

自然界生物颗粒具有其他方法难以制备的丰富多样的形态.本文以花粉作为核芯,实现在红外与微波领域应用广泛的金属类材料铜对花粉的包覆,为发展新型红外与微波材料提供了新的手段,具有良好的应用前景和研究价值.

参考文献

- [1] RAMS J, URENA A. Electroless nickel coated short carbon fibers in aluminum matrix composites [J]. *Catalysis Today*, 2005, **105**(3-4): 337-343.
- [2] WU Hai-wei, KOU Kai-chang, BI Hui, et al. Preparation of metallic coating on carbon micro-coils [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, **38**(2): 471-475.
吴海维,寇开昌,毕辉,等.微螺旋碳纤维金属镀层的制备[J].人工晶体学报,2009,**38**(2): 471-475.
- [3] LI Xiang-feng, JI Ya-qin, CAI Jun, et al. Research on microbe cell metallization technique [J]. *Science China (Series E)*, 2002, **32**(3): 338-342.
黎向锋,李雅芹,蔡军,等.微生物细胞金属化工工艺研究[J].中国科学 E 辑,2002,**32**(3): 338-342.
- [4] LOUND J, DONG J, DENG Z X, et al. Electrical conduction in 7 nm wires constructed on λ -DNA [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(11): 2752-2757.
- [5] HOPKINS S D, PEKKER D, GOLDBART M P, et al. Quantum interference device made by DNA template plating of super conduction nanowires [J]. *Science*, 2005, **308**(5729): 1762-1765.
- [6] CHEN Bo, ZHAN Tian-zhuo, LIAN Zhi-yang, et al. Research on microbe cell magnetization technique by sol-gel method [J]. *Science China (Series E)*, 2008, **38**(7): 1055-1060.
陈博,詹天卓,连志阳,等.微生物细胞溶胶-凝胶法磁性化研究[J].中国科学 E 辑,2008,**38**(7):1055-1060.
- [7] De GROOT K. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts [J]. *Biomaterials*, 1980, **1**(1): 47-50.
- [8] HENCH L L, WILSON J. An introduction to bioceramics [M]. Singapore: World Scientific, 1993.
- [9] LI Wei-ming. Environment-friendly formaldehyde-free electroless copper plating technology [J]. *Materials Research and Application*, 2008, **2**(4): 390-394.
李卫明.环保型非甲醛化学镀铜技术[J].材料研究与应用,2008,**2**(4):390-394.
- [10] 伍学高,李铭华,黄渭澄,等.化学镀技术[M].成都:四川科学技术出版社,1985.
- [11] BORN M, WOLF E. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light [M]. New York: Cambridge University Press, 1999.
- [12] BOHREN C F, HUFFMAN D R. Absorption and scattering of light by small particles [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983: 228-267.