

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.006

螺旋藻基化学镀镍的工艺研究

李燕, 金文, 吕依月, 巩运兰*

(天津商业大学 生物技术与食品科学学院化学系, 天津 300134)

摘要: 随着时代的发展和科技水平不断进步, 各种高科技含量的电子产品不断涌现, 导致电磁辐射在人们的生活中无处不在, 所以对屏蔽材料的研制成为热点。以螺旋藻为基体, 采用化学镀的方法制备了一种具有螺旋结构的金属镍微粒。研究出制备镍包螺旋藻的工艺: 首先用 2.5 % 戊二醛在 4 °C 下固定 5 h, 过滤出螺旋藻进行水洗(去离子水一次), 固定完成后进行螺旋藻的前处理, 将螺旋藻用胶体活化液在 25 °C 下活化 20 min, 然后进行洗胶, 洗胶完成后使用还原剂在 25 °C 下还原 20 min, 最后将前处理完成的螺旋藻在 25 °C 下化学镀 30 min; 经过此工艺后制得表面有均匀镍镀层的螺旋藻。螺旋藻特殊的螺旋结构可以有效地改变无机物和有机物之间的界面状态, 提高镍系导电涂料在低频区和高频区的电磁屏蔽性能。

关键词: 螺旋藻; 化学镀; 金属镍; 电磁屏蔽材料

中图分类号: TQ153.3

文献标识码: A

Study on Electroless Nickel Plating on Spirulina

LI Yan, JIN Wen, LV Yiyue, GONG Yunlan*

(Department of Applied Chemistry, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: With the development of the times and the progress of science and technology, various high-tech electronic products are emerging, which leads to the ubiquitous electromagnetic radiation in people's lives. Therefore, research on shielding materials has become a hot topic. In this paper, a kind of metal nickel particle with helical structure was prepared by electroless plating on spirulina plating. The preparation process of nickel package of spirulina was studied. Firstly, using 2.5 % glutaraldehyde fixation under 4 °C for 5 h, the spirulina was filtered in water (deionized water) at a time. The pretreatment of spirulina was carried out after fixation. Spirulina was activated with colloidal activation solution at 25 °C for 20 min, and then rinsed. After rinsing, a reducing agent was used to reduce spirulina at 25 °C for 20 min. Finally, the treated spirulina was electroless plated at 25 °C for 30 min; After this process, spirulina with uniform nickel coating was prepared. The special helical structure of spirulina can effectively change the interface state between inorganic and organic matter and improve the electromagnetic shielding performance of nickel conductive coatings in low and high frequency areas.

Keywords: spirulina; electroless plating; nickel metal; electromagnetic shielding materials

收稿日期: 2019-05-04

修回日期: 2019-07-14

作者简介: 李燕, email: 2917288063@qq.com

通信作者: 巩运兰, email: gylan@tjcu.edu.cn

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划项目(201810069079)

金属镍的导电涂料具有高的化学稳定性,吸收和散射电磁波的能力强,屏蔽效果好,抗氧化性好,并且价格相对便宜以及具有较好的抗腐蚀性能,用镍粉为主要填料的水性导电涂料具有良好的市场前景^[1-2]。对于镍系材料导电涂料,电磁参数(电导率、磁导率、介电常数等)随频率而变化,在高频区和低频区的屏蔽效果较差。此特性的存在一定程度上限制了镍系材料的广泛应用,解决这一问题将对镍系材料的应用有重要的作用。四川大学吴行等^[3]引用单烷氧钛酸酯偶联剂对镍粉进行表面改性,获得了比用硅烷偶联剂处理镍填料综合性能好、满足使用要求的电磁屏蔽涂料,屏蔽效能可在9 kHz ~ 1.3 GHz 范围内,SE≥35 dB。Lan等^[4]将银包覆的螺旋藻细胞作为填料与聚合物进行复合,得到的复合材料具有良好的屏蔽性能。周贤亚^[5]利用硅烷偶联剂KH-560对纤维材料表面处理进行化学镀镍,获得电磁屏蔽效果较好的镀镍聚酯纤维布。

螺旋藻是一类低等原核生物,由单细胞或多细胞组成的丝状体。据研究资料表明,螺旋藻具有很强的抗辐射性和抗诱变性^[6]。螺旋藻是典型的有机生物模板,具有天然螺旋结构^[7],并且具有强的抗辐射性能。若以螺旋藻为基体进行化学镀镍,螺旋藻特殊的螺旋结构可以使螺旋藻和高分子树脂分子链进行物理缠绕,这种“架桥”作用可以使高聚物和所使用的填料紧密相连,使得物质的界面状态得以改变,借此提高镍基材料在高频区和低频区的电磁屏蔽性能。

本论文以螺旋藻为基体,用化学镀的方法在其表面镀上一层结合力好、较均匀的镍金属层,制备出一种具有螺旋结构的电磁屏蔽材料。

1 实验部分

1.1 螺旋藻的前处理

1.1.1 螺旋藻的固定

采用的螺旋藻是生物实验室培养的纯净螺旋藻,螺旋藻的主要成分为蛋白质(蛋白质含量约为总质量的60%~80%),采用浓度为25%的戊二醛稀释成2.5%作为固定剂进行固定,固定时根据螺旋藻的量将固定剂倒在烧杯中没过螺旋藻即可,用保

鲜膜封好,并且将其置于温度为4℃的冰箱中,从而达到固定的效果。

1.1.2 螺旋藻的活化还原

采用的是混合铜-镍胶体活化法,活化液的组成为:18 g·L⁻¹ NiSO₄、18 g·L⁻¹ CuSO₄和40 g·L⁻¹ NaOH。

在25℃下,将配好的NiSO₄、CuSO₄溶液按相同体积(各40 mL)混合,然后用NaOH溶液缓慢滴定至pH=6.0~8.0,配制成相应的氢氧化物混合胶体溶液,滴加NaOH过程中不断搅拌以确保配的胶粒保持平衡状态,不容易絮凝沉降,活化效果好而且之后的洗胶简单快捷。

采用的还原液为保证其还原效果,实验过程中应现配现用,还原液的组成为:20 g·L⁻¹ NaBH₄,在25℃下配制。

螺旋藻经活化、还原的目的是利用还原剂将混合胶体中的Ni²⁺还原并吸附在基体上,为后续的化学镀镍提供活性位点,以便在基体上沉积镍原子。

活化:固定完成螺旋藻过滤后用去离子水冲洗一遍,放在先配制好的胶体活化液中,在恒温水槽25℃下活化20 min,活化过程中不断进行缓慢搅拌。

还原:活化结束,洗胶完成的螺旋藻放入配好的还原液中,在恒温水槽25℃下还原20 min,还原过程不用搅拌。

图1为25℃下活化20 min,放大45倍的螺旋藻显微镜照片,图2为25℃下还原20 min,放大45倍的螺旋藻的显微镜照片。

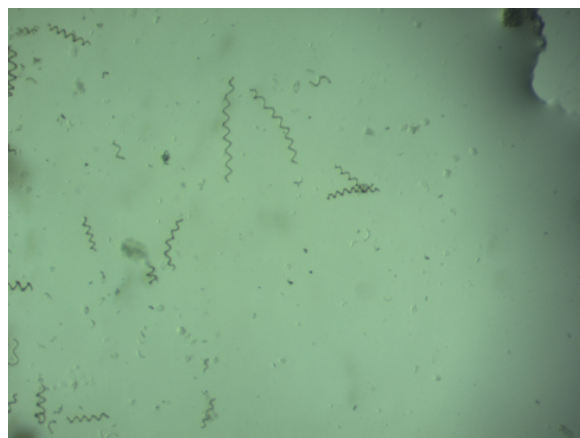


图1 活化后的螺旋藻(放大倍数×45)

从图1和图2中可以看到,固定后的螺旋藻经过活化处理后,仍能保持良好的螺旋状态;还原后的螺旋藻从形貌看依然保持螺旋状态,但是直径明显比还原前更大,其原因可能是还原剂将混合胶体中的 Ni^{2+} 还原并吸附在基体上,螺旋藻吸附上了活性位点。

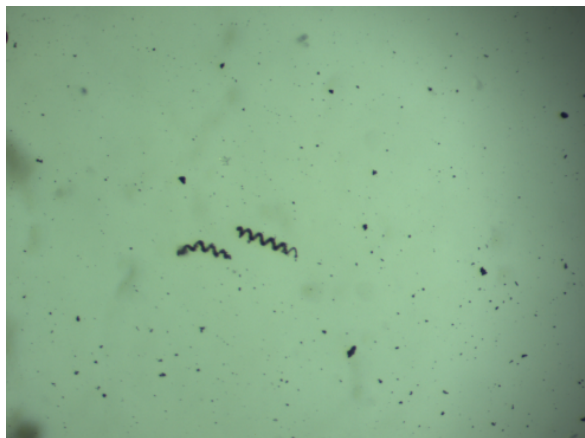


图2 还原后的螺旋藻(放大倍数 $\times 45$)

1.2 化学镀镍

化学镀作为一种优良的表面处理技术,能够施镀于导体和非导体材料,镀层均匀,操作简便^[8]。化学镀镍是不依赖外加电流,仅靠镀液中的还原剂进行氧化还原反应,在金属表面的催化作用下使金属离子不断沉积于金属表面的过程,化学镀镍在塑料、纤维、陶瓷、粉末等非金属材料中也有着广泛的应用^[9]。螺旋藻为非金属基体,因此采用化学镀镍层是较合适的方法。

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水槽的镀液中镀 30 min ,过程中隔 5 min 左右缓慢搅拌镀液,改善液相传质。镀液组成为: $60\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZL-EN 301A}$, $150\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZL-EN 301B}$ 。

1.3 螺旋藻的表征

采用SZ66研究级体式显微镜分别观察螺旋藻固定、活化、还原前后的外观,SH-5000M扫描电镜观察化学镀镍后的螺旋藻的微观形貌。用于观测的样品化学镀完成后过滤出镀液,将样品转移到导电玻璃上,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温烘箱中烘 2 h ,去除样品中的水分。干燥完成的样品直接用于SH-5000M扫描电镜观测。

2 结果与讨论

2.1 固定时间

由于新鲜螺旋藻是有生物活性的,为避免在后续处理的过程中其结构发生变化,因此第一步进行螺旋藻的固定,固定后的螺旋藻具有一定力学强度和稳定结构^[10]。图3为经过不同固定时间后的螺旋藻的显微镜照片。

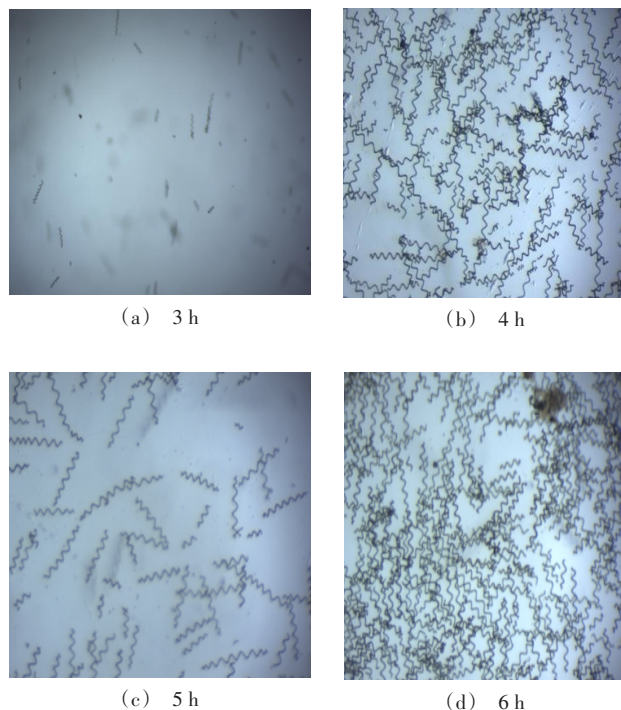


图3 不同固定时间时螺旋藻的形貌(放大倍数 $\times 45$)

从图3可以看出固定时间为 3 h 和 4 h 的螺旋藻形状的固定效果不理想,而且在处理的过程中极易发生断裂,经过 5 h 固定的螺旋藻的形状非常相近,长度也比较一致,说明固定后的螺旋藻形状没有因为后期处理发生变化,起到了固定的效果。进一步延长固定时间发现过度固定的螺旋藻虽然硬度增加了,但同时脆性也随之增大,从图中可看到明显的断裂和变形。因此选择最佳的固定时间为 5 h 。

2.2 化学镀镍后形貌表征

图4(a)是没有经过处理的新鲜螺旋藻单体

SEM 照片,从图中可以看出,没有经过处理的螺旋藻质地柔软,取向随意,表面凸凹不平。螺旋藻经过固定、活化、还原、化学镀处理后的形貌显示在图 4(b)。从图 4(b)可以看出,化学镀镍后的螺旋藻形状坚挺,表面光滑,有金属光泽。

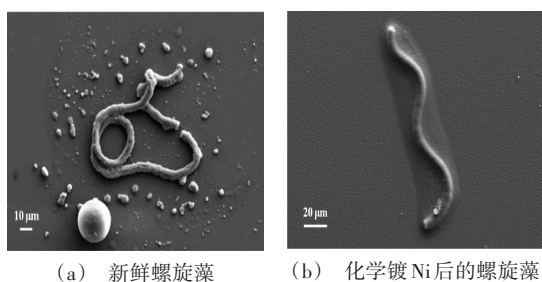


图 4 螺旋藻的 SEM 图片

2.3 镀层成分分析

为了进一步螺旋藻表面的镀层情况,对镀层进行了成分分析。图 5 是化学镀 Ni 后的螺旋藻 SEM-EDS 检测结果。

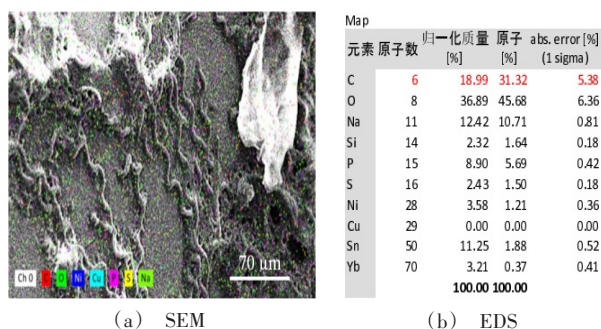


图 5 螺旋藻 SEM-EDS 检测结果

由图 5 中的数据可以看出经过本工艺处理后的螺旋藻表面已经沉积上了镍,并形成均匀的化学镀镍层。

3 结论

(1)在温度为 4℃ 时,采用 2.5% 的戊二醛固定剂进行固定,螺旋藻的最佳固定时间为 5 h。

(2)经过活化处理后的螺旋藻仍保持良好的螺旋状态。

(3)化学镀镍后的螺旋藻形状坚挺,表面光滑,有金属光泽,成分分析的结果也表明经过本工艺处理后的螺旋藻表面已经形成了均匀的镍镀层。

(4)螺旋藻基化学镀镍的工艺:首先用 2.5% 戊二醛在 4℃ 下固定 5 h,过滤出螺旋藻进行水洗(去离子水一次),固定完成后进行螺旋藻的前处理,将螺旋藻用胶体活化液在 25℃ 下活化 20 min,然后进行洗胶,洗胶完成后使用还原剂在 25℃ 下还原 20 min,最后将前处理完成的螺旋藻在 25℃ 下化学镀 30 min。

参考文献

- [1] 朱艳青. Ni/GFF/EP 导电复合电磁屏蔽材料的制备及性能[J]. 电镀与精饰, 2018, (7): 41-45.
- [2] 李洪武, 黄婉霞, 管登高, 等. 水性镍基电磁屏蔽涂料的研究[J]. 功能材料与器件学报, 2004, 2: 107-110.
- [3] 吴行, 陈家钊, 涂铭旌. 电磁屏蔽涂料镍基填料的表面偶联处理研究[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 262-264.
- [4] Lan M, Zhang D, Cai J, et al. Fabrication and electromagnetic interference shielding effectiveness of polymeric composites filled with silver-coated microorganism cells [J]. Applied Surface Science, 2014, 307 (1): 287-292.
- [5] 周贤亚. 镍活化双层镀镍屏蔽材料的设计[J]. 山东化工, 2015, 5: 87-88.
- [6] 田宏, 王南平, 吴文惠, 等. 螺旋藻提取物的抗氧化抗肿瘤活性作用特性[J]. 水产科技情报, 2017, 2: 73-77.
- [7] Zhao Zhenkun, Xu Hong, Lin Chongyang, et al. Study on protein expression and physiological differences among four morphologic filaments of spirulina platensis [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2009, 48(1): 119-123.
- [8] 陈步明, 郭忠诚. 化学镀研究现状及发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 11-15.
- [9] 张欢, 肖海丽, 肖飞, 等. 刷镀镍修补化学镀镍层工艺及性能研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(04): 42-46.
- [10] 黎向锋, 李雅芹, 蔡军, 等. 微生物细胞金属化工艺研究[J]. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2002, 3: 338-342.