



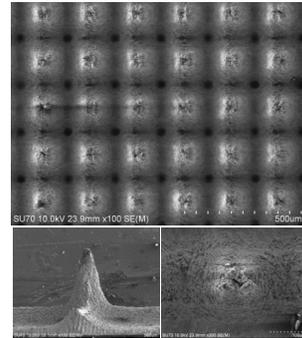
表面微结构金属干式电极制造及细菌粘附性能研究

刘韶宇¹, 周伟^{1*}, 李瑶瑶¹, 方家畅², 张陈应¹,
陆荣华¹, 叶桂峰³

¹厦门大学机电工程系, 福建 厦门 361005;

²江南大学包装工程系, 江苏 无锡 214000;

³厦门大学附属中山医院创伤骨科, 福建 厦门 361004



摘要: 为开发出高性能生物医用干式电极, 提出了利用激光微铣-重铸加工方法, 实现了表面具有微结构阵列特征的新型金属干式电极的制造成形。在分析电极表面微观形貌的基础上, 研究了电极表面的润湿性能, 并重点研究了扫描间距、扫描速度和扫描次数等加工参数对大肠杆菌粘附性能的影响规律。研究表明: 在一定工艺参数条件下所加工出的具有微结构阵列特征的电极的接触角可达 150° 以上, 表现出超疏水的特性。在不同扫描间隙和扫描次数条件下加工出的电极对大肠杆菌的粘附性能具有较大影响, 在选择 0.1 mm 扫描间隙时, 电极表面粘附的大肠杆菌数量最少, 适当增加扫描次数, 也能够有效地减少电极表面大肠杆菌的粘附, 从而发挥较好的抗菌效果。通过改变扫描速度加工出的电极则对大肠杆菌的粘附性能影响不大。

关键词: 金属干式电极; 表面微结构; 粘附性能; 润湿性

中图分类号: R318.08

文献标志码: A

Fabrication and bacterial adhesion of metal dry electrode with surface microstructure arrays

Shaoyu Liu¹, Wei Zhou^{1*}, Yaoyao Li¹, Jiachang Fang², Chenying Zhang¹,
Ronghua Lu¹ and Guifeng Ye³

¹Department of Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; ²Department of Packing Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000, China; ³Department of Orthopaedic Trauma, Zhongshan Hospital of Xiamen University, Xiamen 361004, China

Abstract: To develop a high performance biomedical dry electrode, the laser micromilling-recasting technology is used to fabricate the metal dry electrode with surface microstructure arrays. Based on the analysis of the micro morphology of the electrode surface, the wettability of the electrode surface is discussed, and then the influence of laser processing parameters such as scanning spacing, scanning speed and scan times on the adhesion performance of Escherichia coli is further investigated. The results show that the contact angle of metal dry electrode with surface microstructure arrays fabricated with reasonable laser processing parameter can reach more than 150° and show the superhydrophobic characteristics. The adhesion performance of escherichia coli of electrode is changed greatly with different scanning spacing and scan times. When the 0.1 mm scanning spacing is selected, the least

收稿日期: 2017-08-08; 收到修改稿日期: 2017-11-23

*E-mail: weizhou@xmu.edu.cn

amount of escherichia coli is found on the surface of electrode. With the increasing scan times, the adhesion amount of escherichia coli can be reduced. However, the scanned speed has little effect on the adhesion performance of escherichia coli for metal dry electrode.

Keywords: metal dry electrode; surface microstructure; adhesion performance; wettability

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.12.006

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, 44(12): 1187-1193

1 引言

近年来,随着现代医学检测技术的飞速发展,针对心电图 (electrocardiogram, ECG)、肌电图 (electromyography, EMG)、脑电图 (electroencephalogram, EEG)等生物电信号的研究与应用,获得越来越多研究学者的广泛关注和高度重视。生物电信号来源于人体器官、组织和细胞的电位变化,是人体活动过程中的一类重要的物理-化学变化过程。生物电信号属于一种微弱电信号,各种生物电的测量都需要使用生物医用电极。生物医用电极是一种能够有效地将生物体电化学反应产生的离子电位转换成测量系统电子电位的传感器^[1]。在生物电信号采集与利用过程中,目前常用的生物医用电极主要包括 Ag/AgCl 凝胶湿式电极和金属干式电极两类。Ag/AgCl 凝胶湿式电极是用于生物电信号采集过程中最常使用的一种生物医用电极,该类电极具有较好的组织兼容性和较低的信噪比,但也存在长时间测量稳定性差、易引发人体皮肤过敏和不可重复使用等问题。金属干式电极通常表面具有微针结构,与皮肤表面接触,具有较低的接触阻抗,不仅可以克服湿式电极的不足,有效提高生物电信号检测的质量,同时具有使用方便且能够重复使用的优势,在生物电信号采集中具有广阔的应用前景^[2]。

近年来,国内外研究小组在电极的加工与性能测

量方面已经开展了大量基础研究和应用工作,同时对电极表面处理及抗细菌粘结表面的研究也取得了一定进展,这些工作主要集中在采用电镀、化学镀和等离子处理等方法,通过在样品表面添加 Ag、Au 等重金属离子,从而达到抑制细菌生长的目的^[3,4],也有少部分研究学者采用在样品表面生成微纳米结构的方法来抵抗细菌粘结。如 Yuan 等人研究了聚合物表面上表面能、粗糙度和润湿性对大肠杆菌粘附性能的影响,与水接触角为 90° 时,聚合物表面粘附了最多数量的大肠杆菌,而超疏水和超亲水结构都能有效减少大肠杆菌的粘附^[5]; Jiang 等人将玫瑰花瓣的形状复制到高分子薄膜上,这种仿生薄膜能够有效抵抗革兰氏阴性细菌的粘附^[6]; Hou 等人研究了大肠杆菌在图案化的聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 上生长的情况,在没有物理限制的情况下,一定尺寸的图案形状能够有效阻碍生物膜的形成,从而抑制大肠杆菌的生长^[7]。另外,金属干式电极在使用过程中会刺破人体皮肤的角质层,容易引发皮肤感染,但有关于金属干式电极的表面细菌粘结性能的研究还未见报道。

在本研究中,利用激光微铣-重铸加工技术获得具有表面微结构阵列特征金属干式电极,在分析电极表面微观形貌的基础上,研究了电极表面的润湿性能。选用较为常用的大肠杆菌作为菌种,重点研究了选用不同的激光扫描间距、扫描速度和扫描次数等加工参

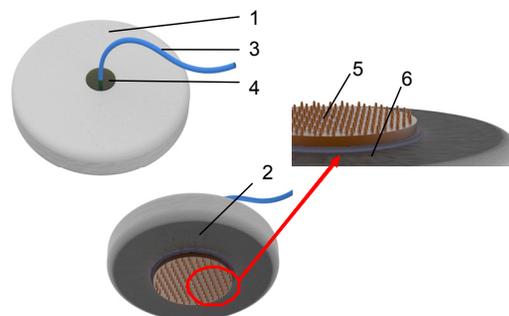


图1 金属干式电极结构示意图。(1) 电极正面。(2) 电极背面。(3) 屏蔽导线。(4) 导电银胶。(5) 金属电极芯。(6) 泡沫背衬。

Fig. 1 Schematic diagram of metal dry electrode. (1) Front side of electrode. (2) Reverse side of electrode. (3) Shielded wire. (4) Conductive silver glue. (5) Metal electrode core. (6) Foam sheet.

数制造出电极表面的大肠杆菌粘结性能的影响规律。

2 材料及加工方法

2.1 金属干式电极的结构设计

图 1 为具有微结构阵列金属干式电极的示意图。电极主要由金属电极芯、医用胶布、导电银胶、泡沫衬底及屏蔽导线组成。金属电极芯的基材选用具有良好可加工和导电性的紫铜(纯度>99.9%)。电极芯的正反面具有微结构阵列,能改善电极芯与人体皮肤的接触状态,从而保证生物电信号测量的准确性。泡沫衬底被粘附在金属电极芯背面的光滑面,面积略大于电极芯,用来减少运动对信号的干扰。最后,屏蔽导线通过导电银胶黏附在金属电极芯背面,再将医用胶布贴在泡沫衬底上,即可获得具有微结构阵列特征的金屬干式电极。采用此种方法制作的金属干式电极,具有较小的内阻抗,并且能较好地附着在人体皮肤上。

2.2 激光加工电极

激光技术不仅在测距和误差检测等方面有广泛的应用,而且在微纳结构加工中也因其快速和精确的加工特性而获得相关应用^[8-10]。本文中,激光微铣-重铸技术被应用到电极表面的微结构阵列的加工中。在激光加工过程中,被照射区域的金属受热液化或汽化而转移,再在未照射区域沉积形成重铸层,随着加工次

数的增加,更多的金属材料转移然后沉积,形成了规则的圆锥型微结构阵列^[11]。在本次实验中,激光加工系统如图 2(a)所示,包括脉冲光纤激光(IPG, No: YLP-1-100-20-20-CN,德国)、瞄准仪、聚焦透镜、可控升降平台和控制计算机。激光器的相关参数如表 1。通过控制计算机和软件,能够调节激光的加工参数,如扫描间距、扫描速度和扫描次数。此外,根据前期的研究工作,激光的扫描路径如图 2(b)所示,采用该扫描路径加工得到的表面微结构阵列具有较好的一致性^[12],加工完成后采用扫描电镜(SEM)(Hitachi SU70,日本)和激光扫描显微镜(LSM)(KEYENCE VHA-2000,日本)对电极表面轮廓和形貌进行分析。

激光能量密度(Energy density, ED)是加工过程中的重要参数之一,它决定了单位面积内激光释放的能量,其计算公式如下:

$$ED = \frac{P_A}{V_{scan} \phi_{spot}}, \quad (1)$$

其中: P_A 为一定频率下激光的输出功率, V_{scan} 为激光的扫描速度, ϕ_{spot} 为激光光斑的直径。加工紫铜的能量密度临界值为 0.35 J/mm^2 ,当激光输出为 25 W 以上,扫描速度在 1500 mm/s 以下时,就可以实现电极材料的加工^[13,14]。因此,在加工参数实验中,激光的输出功率全部选为 25 W ,改变扫描速度等即可改变激光能

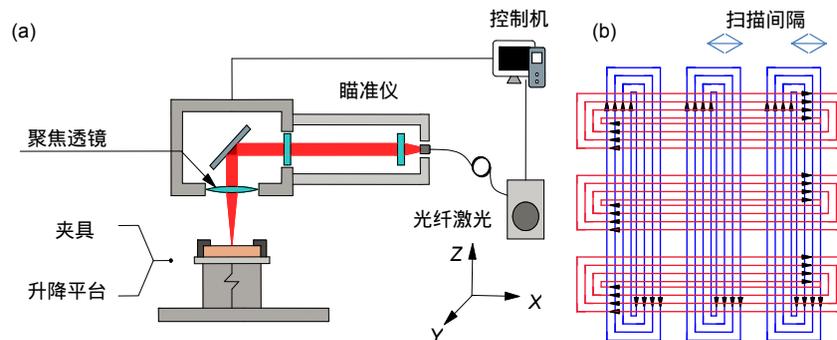


图 2 激光加工系统示意图。

Fig. 2 Schematic diagram of laser processing system.

表 1 激光器的相关参数。

Table 1 Parameters of laser.

相关参数	参数范围	假定值
激光波长/nm	1055~1070	1064
激光输出功率/W	29~31	30
脉冲周期/ns	90~120	100
脉冲频率/kHz	20~200	20
入射光束直径/mm	6~9	7
聚焦直径/ μm	24.3~37.3	31.5

量密度。

2.3 静态接触角测试

采用接触角测量仪系统(DCAT21, Dataphy, 德国)测量电极芯的静态接触角。系统由注射器泵、CCD 摄像头、激光光源、移动平台和计算机控制系统组成,如图 3 所示。静态接触角通过停滴法测量,在测量过程中首先要求将去离子水滴在样品表面,等待 30 s,然后通过 CCD 照相机拍摄液滴在材料表面的停留图片,通过软件分析图像测量获得样品的静态接触角。实验过程中注射器泵首先注入液滴体积约为 5 μL 。所有的样本都取 5 个位置点进行测量取平均值将作为接触角的测量值。接触角测量的标准偏差和平均误差约为 1°。接触角所有的测量过程均在室温条件下(约 25 °C)进行。

2.4 大肠杆菌粘附实验

大肠杆菌具有生长迅速、培养简单等优点,常用来进行抗菌实验。本次实验中,首先用接种针将大肠杆菌菌株(CMCC(B)44102, 上海鲁微科技有限公司)接种到平板培养基中划线培养(37 °C, 24 h),重复 2~3 次,取单菌落到液体 LB 培养基中,并放置于 37 °C 恒温振荡培养箱中培养 24 h,制成菌液放置于 4 °C 恒温

箱中待用。无菌生理盐水将菌液稀释至 10^4 CFU/mL。将电极、平板琼脂溶液、培养皿、试管等置于蒸汽灭菌锅中进行灭菌处理(121 °C, 15 min)。称取适量平板计数琼脂,配制平板培养基。取 15 mL~20 mL 平板培养基于培养皿中,待凝固后用移液器吸取 500 μL 稀释后的菌液,并用三角涂布涂匀。将试验样品依次放入已涂布菌液的培养基表面,并用无菌滴管吸取适量菌液滴落在电极具有微结构阵列的表面,如图 4 所示。另外,将电极样品放置于生化培养箱中培养,温度为 37 °C,培养 24 h 后将样品取出,放置在无水酒精中,超声清洗 5 min。最后将清洗后的电极放置在烘干箱中,以 50 °C 烘干 2 h,随后取出样品在金相显微镜(GMM-450S, 上海光密仪器有限公司)下观察。

3 结果与讨论

3.1 电极表面微结构的形状

图 5 为采用激光微铣-重铸技术加工得到电极的 SEM 图像。在激光铣削去除的材料过程中将会产生重铸现象,在激光扫描间距之间产生重铸层结构,最终可在材料表面实现锥状微结构阵列结构的精确微加工成形,金属干式电极的典型表面微结构阵列的微观结构,如图 5(a)所示。同时还对单个微结构的形貌进行

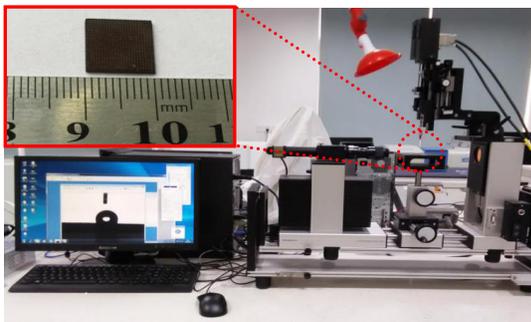


图 3 接触角测量系统。

Fig. 3 Contact angle measurement system.

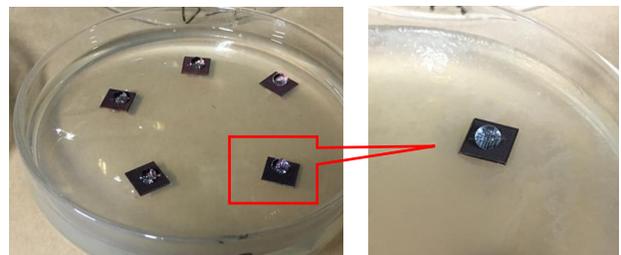


图 4 电极上接种大肠杆菌。

Fig. 4 Inoculate escherichia coli into electrode core.

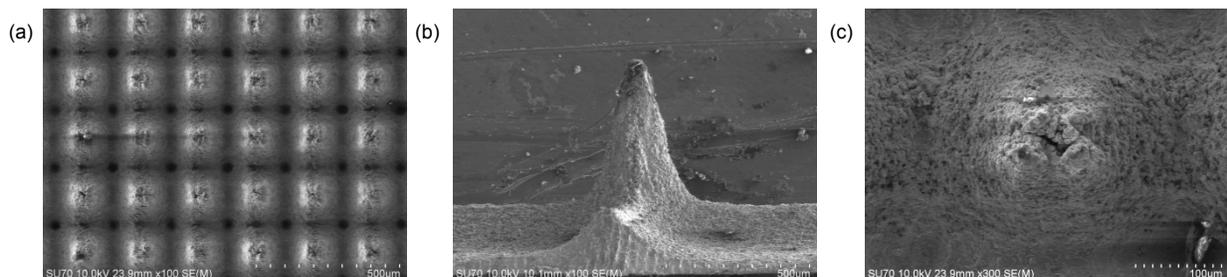


图 5 电极表面微结构。(a) 俯视图。(b) 单个微结构侧视图。(c) 单个微结构俯视图。

Fig. 5 Microstructures on electrode core. (a) Top view. (b) Side view of single microstructure. (c) Top view of single microstructure.

观察分析,其侧视图和俯视图如图 5(b)和 5(c)所示。

从图 5 可以看出,采用激光微铣-重铸技术加工得到的微结构呈现出规则的锥状结构,同时表面还具有很多珠状的纳米级结构。

3.2 电极表面的接触角测量

图 6 是激光加工参数对电极表面接触角的影响规律图。从该图可以看出扫描间距的增大会使接触角减小。当电极扫描间距较小时,滴在电极芯表面的液滴会被微结构阵列结构托举起来,从而获得较大的接触角。但是随着微结构间距的不断加大,在重力作用下液滴更多地陷入微结构间距的缝隙中,其接触模式也将逐渐从 Cassie-Baxter 状态向 Wenzel 状态转变^[16],获得的接触角减小。

扫描次数对接触角的影响非常显著,在低加工次数(5 次)条件下,接触角较小,这是由于在较小的加工次数下,微结构高度较低,水滴容易与电极芯底面接触,接触模型符合 Wenzel 模型,测量得到的接触角较小;当在较大加工次数条件下,电极芯微结构高度较

高,水滴不易与电极的底面接触,其接触模型与 Cassie-Baxter 模型较为吻合,因此测得的接触角逐渐增大。

扫描速度则对接触角的影响很小,采用本实验中选用的扫描速度(500 mm/s~1500 mm/s)加工得到电极的接触角都大于 150°。

3.3 加工参数对电极表面大肠杆菌粘附性的影响

3.3.1 扫描间距

本实验中,激光扫描路径为十字交错形,相邻扫描路径的间距分别设置为 0.1 mm、0.2 mm 和 0.3 mm,并设扫描速度为 1000 mm/s,扫描次数为 15 次。

图 7 为不同激光扫描间距加工得到电极表面微结构的 LSM 图像。从图中可以发现,随着激光扫描间距的减小,凸台结构的顶端直径不断减小,当扫描间距达到 0.1 mm 时,微结构的形状接近于圆锥形,如图 7(a)所示。当扫描间距较大时,由于激光加工生成的重铸材料不足以覆盖未扫描区域,因此形成了类似于火山口形状的结构,如图 7(b)和 7(c)所示。

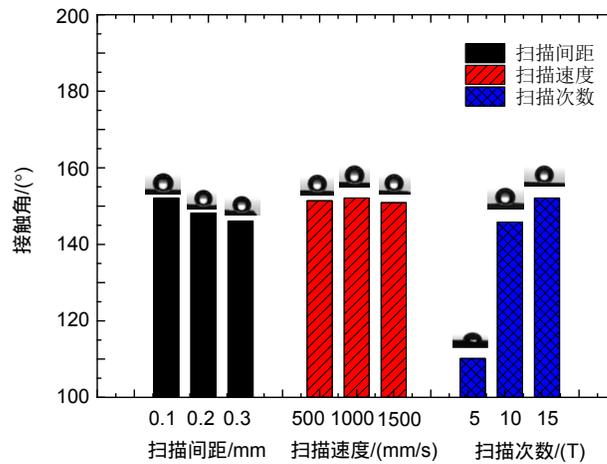


图 6 激光加工参数对电极与水接触角的影响。

Fig. 6 Influence of laser processing parameters on contact angle between water and electrode core.

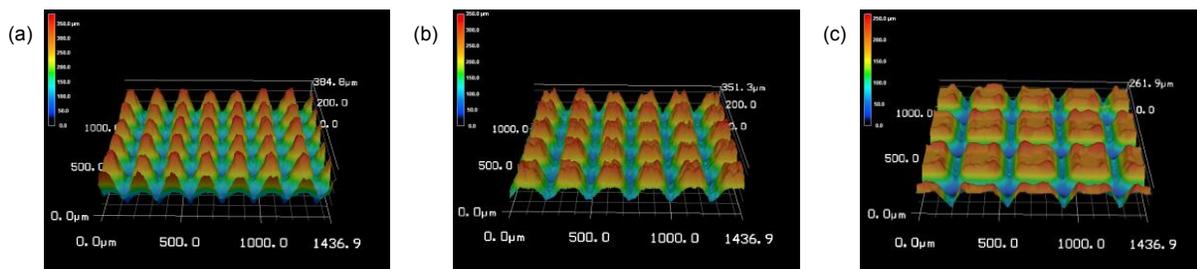


图 7 不同激光扫描间距加工出的电极表面的 LSM 图像。(a) 0.1 mm。(b) 0.2 mm。(c) 0.3 mm。

Fig. 7 LSM images of electrode fabricated by different scanning spacing. (a) 0.1 mm. (b) 0.2 mm. (c) 0.3 mm.

图 8 为不同扫描间距下的大肠杆菌粘附情况的光学图片。图 8(a)为没有微结构的平板电极, 可以清晰地看到白色的细菌残留物, 说明大肠杆菌可以粘附在没有微结构的平板电极上。由图 8(b)中可以观察到在 0.1 mm 扫描间距的加工参数下, 电极表面没有明显的细菌残留物存在。由图 8(c)和 8(d)可以发现, 当扫描间距大于 0.2 mm 时, 电极表面存在细菌残留物, 而且主要粘附在微结构顶端。这是由于电极表面的微结构阵列具有良好的疏水性, 能够阻碍培养基对其表面的浸润, 因此大肠杆菌无法在微结构的底端生长。当扫描间距为 0.1 mm 时, 微结构顶端的直径小于 20 μm , 在该尺寸下可能难以形成一个稳定的生物膜, 所以大肠杆菌很难粘附在微结构顶端^[7], 而当扫描间距增大时, 微结构的顶端直径也随之增大, 大肠杆菌也容易

在顶部的平面上生长。

3.3.2 扫描次数

激光扫描次数对微结构的高度具有较大影响^[12]。在本实验中, 选择的扫描次数分别为 5 次、10 次和 15 次, 加工参数为: 扫描速度 1000 mm/s, 扫描间距 0.1 mm。

图 9 为采用不同扫描次数加工出的电极表面大肠杆菌粘附的光学图片。当扫描次数为 5 次时, 由于微结构高度较低, 疏水性能较差, 培养液能够轻易地润湿整个微结构, 因此大肠杆菌能够粘附在电极上, 如图 9(a)所示。当扫描次数增加, 微结构的高度随之增加, 疏水性能提升, 培养液也难以润湿到微结构底端, 因此电极上也很少有细菌残留物的粘附, 如图 9(b)和 9(c)所示。

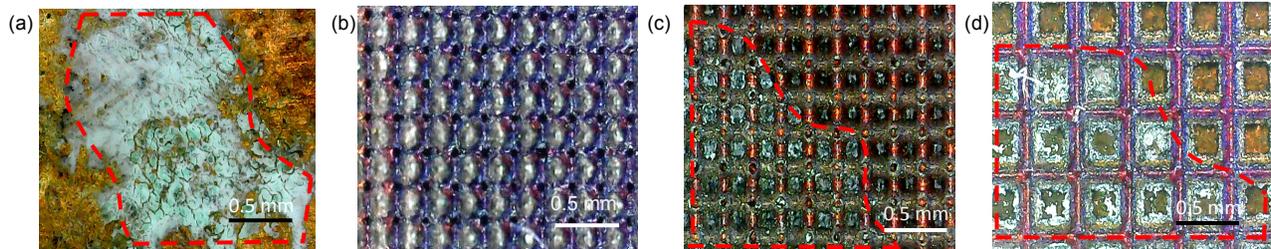


图 8 不同扫描间距下加工出的电极表面大肠杆菌粘附情况的光学图片. (a) 平板. (b) 0.1 mm. (c) 0.2 mm. (d) 0.3 mm.
Fig. 8 Optical images of adhesion of *Escherichia coli* on surface of electrode fabricated by different scanning spacings. (a) Without micro-structure. (b) 0.1 mm. (c) 0.2 mm. (d) 0.3 mm.

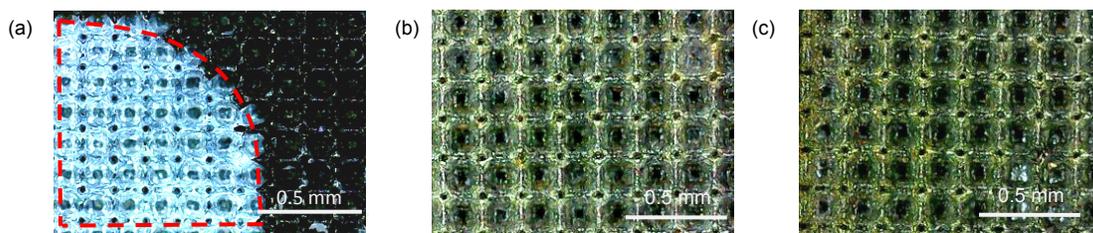


图 9 不同扫描次数下加工出的电极表面大肠杆菌粘附的光学图片. (a) 5 次. (b) 10 次. (c) 15 次.
Fig. 9 Optical images of adhesion of *Escherichia coli* on surface of electrode fabricated by different scanning times. (a) 5 times. (b) 10 times. (c) 15 times.

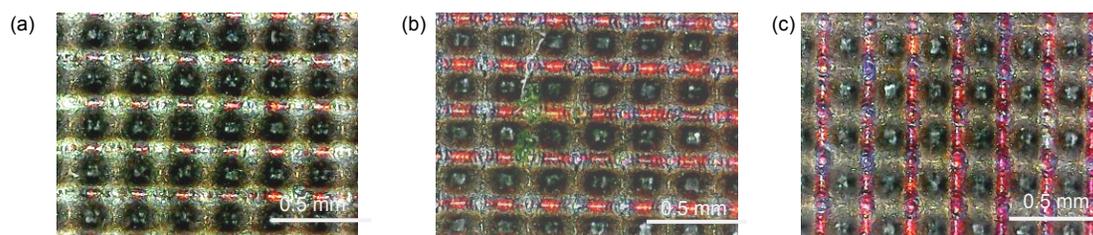


图 10 不同扫描速度下加工出的电极表面大肠杆菌粘附的光学图片. (a) 500 mm/s. (b) 1000 mm/s. (c) 1500 mm/s.
Fig. 10 Optical images of adhesion of *Escherichia coli* on surface of electrode fabricated by different scanning speeds. (a) 500 mm/s. (b) 1000 mm/s. (c) 1500 mm/s.

3.3.3 扫描速度

图 10 为采用不同扫描速度加工出的电极表面大肠杆菌粘附的光学图片。从图 10(a)~10(c)可以看到, 采用 500 mm/s、1000 mm/s 和 1500 mm/s 三种扫描速度加工得到的电极均没有大肠杆菌残留物粘附。因此, 采用 500 mm/s~1500 mm/s 的不同扫描速度加工得到的电极, 由于电极表面微结构的形状差异不大, 从而对大肠杆菌的粘附性基本无影响。

4 结论

采用激光微铣-重铸技术加工实现具有表面微结构阵列的电极加工成形, 在一定加工工艺参数条件下, 电极的接触角可达 150°以上, 表现了较好的超疏水性能。在分析电极表面润湿性的基础上, 选用大肠杆菌作为菌种, 重点分析了不同加工参数下加工出的电极的抗菌粘附性能。扫描间距对电极表面大肠杆菌的粘附性能影响最大, 在选择 0.1 mm 的扫描间距下电极的疏水性最强, 且小的微结构顶端直径限制了生物膜的生长, 从而具有较好的抗大肠杆菌的粘附性能。扫描次数对微结构的高度有重要影响, 随着扫描次数增加, 电极表面疏水性能提升, 大肠杆菌的粘附数量逐渐减少。在不同扫描速度条件下加工出的电极对大肠杆菌粘附性能影响很小。考虑到金属干式电极的使用性能和经济性要求, 在选择 25 W 加工功率条件下, 采用 0.1 mm 扫描间隔、1000 mm/s 扫描速度和 15 次扫描次数的条件下加工的具有微结构阵列特征金属干式电极具有较好的抵抗大肠杆菌粘附的性能, 在生物电信号检测和测量中具有广阔应用前景。

基金项目

国家自然科学基金面上项目(51475397); 厦门市科技计划项目(3502Z20173024); 厦门市科技惠民项目(3502Z20154017)。

参考文献

- 1 Srivastava A K, Bhartia B, Mukhopadhyay K, et al. Long term biopotential recording by body conformable photolithography fabricated low cost polymeric microneedle arrays[J]. *Sensor And Actuators A:Physical*, 2015, **236**(9): 164–172.
- 2 Zhou Wei, Liu Wei, Qiu Qingfu, et al. Development, fabrication, and applications of biomedical electrodes[J]. *Chinese Science*

Bulletin, 2015, **60**(15): 1352–1360.

周伟, 刘伟, 邱清富, 等. 生物医用电极制造技术及应用研究进展[J]. *科学通报*, 2015, **60**(15): 1352–1360.

- 3 Shi Hengchong, Yin Jinghua. Surface construction of antibacterial property on biomedical polymer materials and its application on medical device[J]. *Polymer Bulletin*, 2016(9): 196–202.
- 石恒冲, 殷敬华. 医用高分子材料抗菌表面构建及在医疗器械中应用[J]. *高分子通报*, 2016(9): 196–202.
- 4 Wang Zhangming, Sun Wei, Tian Xiubo, et al. Progress in antibacterial field by surface modification[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2006, **24**(5): 787–791.
- 王章明, 孙伟, 田修波, 等. 抗菌表面处理技术研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, **24**(5): 787–791.
- 5 Yuan Yue, Hays M P, Hardwidge P R, et al. Surface characteristics influencing bacterial adhesion to polymeric substrates[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(23): 14254–14261.
- 6 Jiang You, Yin Yijie, Zha Xincheng, et al. Wettability regulated gram-negative bacterial adhesion on biomimetic hierarchical structures[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, **28**(4): 813–817.
- 7 Hou Shuyu, Gu Huan, Smith C, et al. Microtopographic patterns affect *Escherichia coli* biofilm formation on poly(dimethylsiloxane) surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(6): 2686–2691.
- 8 Zhou Rui, Li Fengping. Synthesis of nanoparticles by short pulsed laser ablation and its applications in nonlinear optics[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(2): 172–184.
- 周锐, 李峰平. 纳米颗粒的短脉冲激光烧蚀制备及其非线性光学应用[J]. *光电工程*, 2017, **44**(2): 172–184.
- 9 Yan Huangping, Abdul Rashid M R B, Khew Si Ying, et al. Realization of laser textured brass surface via temperature tuning for surface wettability transition[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(6): 587–592.
- 10 Guan Y C, Zhou W, Li Z L, et al. Femtosecond laser-induced ripple structures on magnesium[J]. *Applied Physics A*, 2014, **115**(1): 13–18.
- 11 Lee S W, Shin H S, Chu C N. Fabrication of micro-pin array with high aspect ratio on stainless steel using nanosecond laser beam machining[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **264**: 653–663.
- 12 Zhou Wei, Song Rong, Pan Xiaoling, et al. Fabrication and impedance measurement of novel metal dry bioelectrode[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, **201**: 127–133.
- 13 Wang Xiao, Li Liyin, Shen Zongbao, et al. Experimental investigation on: Laser shock micro-forming process using the mask and flexible pad[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, **88**: 102–110.
- 14 Miyagi M, Zhang Xuedong, Kawahito Y, et al. Surface void suppression for pure copper by high-speed laser scanner welding[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, **240**: 52–59.
- 15 Zhou Wei, Liu Wei, Liu Shaoyu, et al. Experimental investigation on surface wettability of copper-based dry bioelectrodes[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, **244**: 237–242.
- 16 Tang M, Shim V, Pan Z Y, et al. Laser ablation of metal substrates for super-hydrophobic effect[J]. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2011, **6**(1): 6–9.