

# 仿生超疏水导电竹材的制备及其耐久性

李景鹏<sup>1,2</sup>, 陈玉和<sup>1</sup>, 吴再兴<sup>1</sup>, 包永洁<sup>1</sup>, 金春德<sup>2</sup>

1. 国家林业局竹子研究开发中心, 杭州 310012
2. 浙江农林大学工程学院, 杭州 311300

**摘要** 采用银镜反应及分子自组装技术,在竹材表面原位负载一层纯单质银纳米粒子,赋予竹材导电功能,再经十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)的进一步处理,制备出具有导电功能的仿生超疏水竹材试样,并通过实验观察研究了其稳定性及耐久性。结果表明,制备竹材表面拥有亚微米/纳米二维等级粗糙结构,该结构协同低表面能物质FAS-17共同决定了竹材的超疏水性,竹材表面与水的接触角为 $155^\circ$ ,滚动角小于 $10^\circ$ ;制备竹材能够抵抗pH 1~14溶液及强浓度NaCl溶液,且经强烈的溶液搅拌及蒸煮,依旧保持超疏水性和导电性。

**关键词** 竹材;银纳米粒子;超疏水性;导电性

仿生材料自20世纪90年代发展以来所取得的成就以及对各个领域的影响、渗透一直引起人们的关注,尤其是纳米科学技术的迅速发展,使得仿生研究实现了在原子、分子、纳米及微米尺度上深入揭示生物材料优异宏观性能与特殊微观结构之间的关系,从而为仿生材料的制备提供了重要的支撑<sup>[1-4]</sup>。受自然界超疏水现象的启示,人们在仿生超疏水材料方面进行了不懈的探索和研究。迄今为止,国内外已有一些超疏水木竹材的制备及性能表征方面的报道。Wang等<sup>[5]</sup>将二氧化硅溶胶负载到杉木材料上,并在表面修饰低表面能物质,使木材横截面接触角达到 $150^\circ$ ;Liu等<sup>[6]</sup>采用溶液浸渍法使杨木材料与甲基硅酸钾及 $\text{CO}_2$ 气体反应,在杨木材料表面生成超疏水涂层,得到接触角达 $153^\circ$ 的超疏水木材;王成毓等<sup>[7]</sup>将聚乙烯醇与二氧化硅复合,通过滴涂法制得一种机械稳定性较好的超疏水木材;Sun等<sup>[8]</sup>采用水热法在杨木材料表面生成纳米二氧化钛,并用十二烷基硫酸钠溶液修饰,获得最大接触角为 $154^\circ$ 的超疏水木材;Jin等<sup>[9,10]</sup>利用水热法在竹材表面沉积一层纳米 $\text{ZnO}$ ,并利用FAS-17进行表面修饰,获得超疏水竹材;Jin等<sup>[11]</sup>以贝壳为仿生对象,利用水热矿化法在竹材表面生成具有层状结构的碳酸钙涂层,获得仿生贝壳层状结构复合材料。本文提出具有导电功能的仿生超疏水竹材的制备方法,并研究这种仿生超疏水导电竹材的稳定性及耐久性。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

竹材:毛竹(*Phyllostachys pubescens*),尺寸 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。化学试剂:氢氧化钠、氨水、硝酸银、葡萄糖、十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17),均为分析纯;实验全程使用去离子水。

### 1.2 竹材表面原位负载银纳米颗粒

将竹材试样放入质量分数10%的NaOH溶液中,在室温环境下处理5 min,然后用大量的去离子水对试样进行清洗,直至将多余的NaOH清洗干净。将质量分数28%的氨水逐滴加入到0.5 mol/L的 $\text{AgNO}_3$ 溶液中,并不断搅拌,直至溶液变为澄清溶液,则 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液制备完成。将碱化后的竹材试样放入 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中,不断磁力搅拌1 h,取出试样,放入事先配好的0.2 mol/L的葡萄糖溶液中,反应5 min,将残余的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液倒入葡萄糖溶液中,继续反应30 min。用大量的去离子水进行试样清洗,清洗完成后,将试样放入真空烘箱中, $60^\circ\text{C}$ 干燥24 h。

### 1.3 竹材表面疏水性修饰

将竹材试样放入FAS-17/乙醇溶液中(体积浓度2%),室温条件下磁力搅拌3 h,取出试样,用酒精清洗数次,目的是清洗掉试样表面的残留有机分子。将清洗干净的试样放入 $105^\circ\text{C}$ 的烘箱中10 min,随后 $60^\circ\text{C}$ 干燥24 h。

收稿日期:2015-12-14;修回日期:2016-01-23

基金项目:浙江省省院合作林业科技项目(2014SY14,2013SY06);国家自然科学基金面上项目(31470586);浙江省竹子高效加工重点实验室项目(2014F10047)

作者简介:李景鹏,硕士,研究方向为竹材功能性改良,电子信箱:zafulijp@126.com;金春德(通信作者),教授,研究方向为生物质基复合材料功能开发和木质基复合材料,电子信箱:jincd@zafu.edu.cn

引用格式:李景鹏,陈玉和,吴再兴,等.仿生超疏水导电竹材的制备及其耐久性[J].科技导报,2016,34(19):31-35;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.003

### 1.4 竹材疏水性测试

采用环境扫描电镜(SEM, Qunata200, 美国 FEI 公司)观测试样表面生长纳米粒子的形貌、粒径等,采用 X 射线能谱仪(与扫描电镜连接使用)对试样元素组分进行分析。采用 X 射线衍射仪(Rigaku, D/MAX2200, 日本理学公司)对试样进行物相分析。采用 Dataphysics OCA20 接触角测量系统测定试样的静态接触角,测量液滴为 5  $\mu\text{L}$ ,同一试样测量 5 个不同位置取平均值作为最终的接触角值。

### 1.5 竹材导电性测试

原竹材和制备竹材试样的导电性利用万用表对其进行了测量,两触点间的距离为 10 mm,所测量的电阻值均为 5 次测量结果的平均值。电阻值越小,导电性越好。

## 2 结果与分析

### 2.1 竹材表面银纳米粒子形成机理

常用的制备银纳米粒子的还原剂有硼氢化物、柠檬酸盐和抗坏血酸盐<sup>[12]</sup>。过去研究发现硼氢化物作为还原剂,还原性太强,致使银粒子变得非常小,有些变成单分散的粒子,要想制备大粒径的粒子工艺很难控制<sup>[13-15]</sup>。而柠檬酸盐是一种还原性较弱的还原剂,还原速率比较缓慢,但是得到的粒子粒径比较大<sup>[16]</sup>。因此,本实验首先用 NaOH 对竹材试样进行预处理,使竹材表面带负电荷,再将带负电荷的竹材试样放

入银氨溶液中时,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  很容易的被竹材表面吸附;接着将试样转移到葡萄糖溶液中,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  被原位还原成银晶种,随着  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  和葡萄糖溶液的加入,越来越多的银氨离子被吸附到竹材表面且被还原成 Ag,而 Ag 晶种长大变成银纳米粒子,最终在竹材表面形成一层致密均匀的银纳米层。银纳米涂层在竹材表面的原位形成机理如图 1 所示。

### 2.2 竹材表面形貌及化学组成

竹材表面银纳米粒子处理前后的 SEM 观察结果如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,原竹材表面除了表现出竹材的微观结构外,没有其他物质负载于表面。当银纳米粒子负载于竹材表面时(图 2(b)),竹材表面形成了一层均匀的银纳米层。银纳米粒子负载竹材的能谱图像如图 2(b)内插图所示,碳、氧及金元素能够在竹材中检测得到,碳、氧元素来自于竹材基质,而金元素来自于溅射在竹材表面用来观测 SEM 所需涂层。除此之外,从图 2(b)内插图可以清晰地看到有银元素的峰出现,说明竹材表面存在含银元素的无机物。从放大的 SEM 图像(图 2(c))可以看出,银纳米粒子的粒径为 100~400 nm,这些粒子使得竹材表面变得粗糙,形成了多尺度的结构,为进一步的疏水处理提供了必要条件。

经银纳米粒子处理之后竹材试样的 XRD 观察结果如图 3 所示。根据图 3 可知,  $16^\circ$ 、 $22^\circ$  峰位处对应的是竹材中纤维素的特征衍射峰<sup>[17]</sup>,其他的 4 个明显的峰位  $38^\circ$ 、 $44^\circ$ 、 $64^\circ$ 、 $77^\circ$

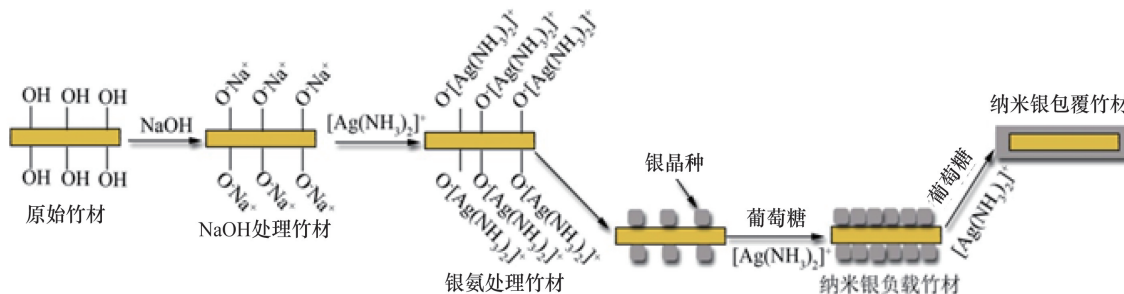
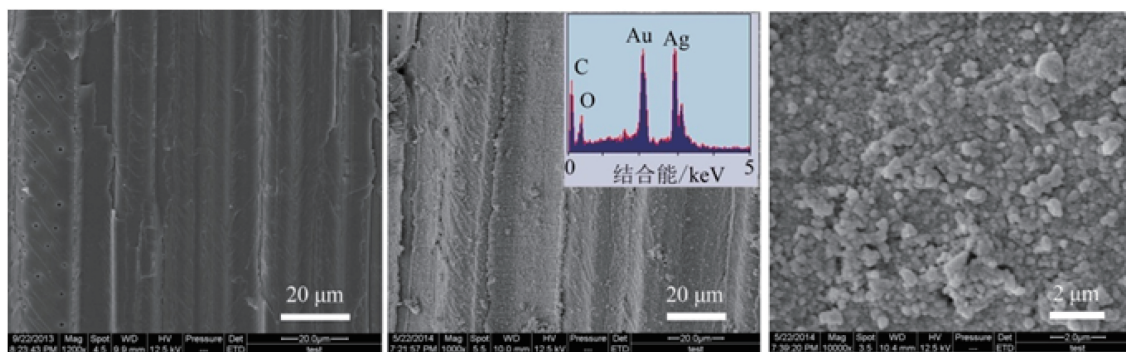


图 1 银纳米涂层在竹材表面的原位形成机理

Fig. 1 Illustration of the processes involved in the bamboo timber coated with Ag nanoparticles



(a) 原竹材素材图像

(b) 纳米银负载竹材低倍图像

(c) 纳米银负载竹材高倍图像

图 2 竹材表面负载银纳米涂层前后的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of untreated bamboo timber and treated bamboo timber

分别对应的是银晶体(JCPDS cards 04-0783)(111)、(200)、(220)、(311)的衍射峰<sup>[8]</sup>;没有观察到其他物质的衍射峰,例如 Ag<sub>2</sub>O。因此,制备的物质为纯银纳米粒子,这些银纳米涂层使得竹材具有优异的导电性能,利用万用表测量的电阻仅为(3.7±1.1)Ω。

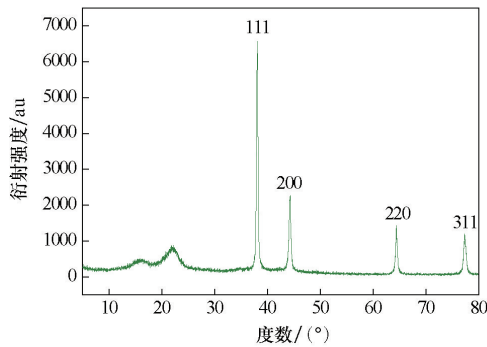


图3 纳米银负载竹材的XRD谱图

Fig. 3 XRD pattern of the bamboo timber coated with Ag nanoparticles

### 2.3 纳米银负载竹材导电性

绝干竹材本身是绝缘体,不具有导电功能。如图4(a)所示,原竹材无法将通路的二极管点亮。在竹材表面负载银纳米层之后,赋予了竹材导电性能。如图4(b)、(c)所示,导电竹材可分别将蓝色及黄色二极管点亮,且所有制备的试样均能点亮二极管。结合上述XRD分析结果可知,制备的涂层为纯银单质,因此具有优异的导电性能。

### 2.4 超疏水竹材表面的耐久性

通常情况下制备超疏水表面需要满足两个条件,一是构筑一个粗糙的表面结构;二是在构筑的粗糙表面上负载一层低表面能物质。原始竹材的表面是亲水的,接触角约为17°,如图5(a)所示。当在竹材表面负载一层银纳米粒子后,接触角反而降低了,变为了0°,如图5(b)所示,这是由于没有处理过的银粒子表面是亲水的。因此,在银粒子表面负载一层低表面能物质 FAS-17后,亲水性的 Ag/竹材试样由亲水变为了超疏水,接触角为155°,滚动角小于10°,如图5(c)所示,当稍微倾斜试样时,其表面上的水滴很容易滚动。

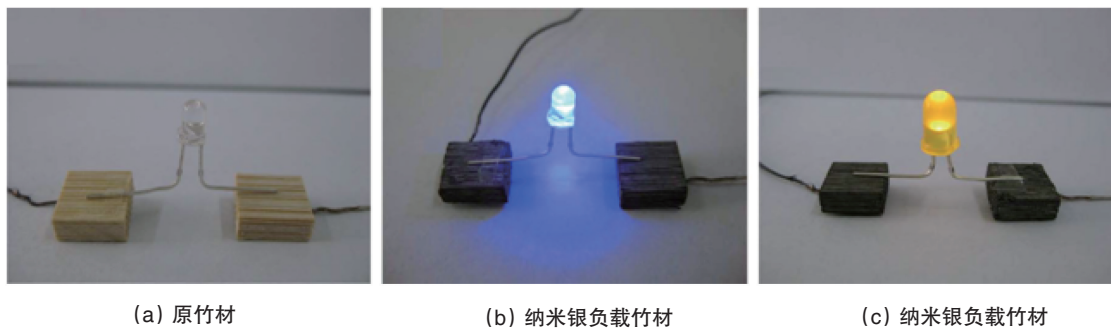


图4 原竹材及纳米银负载竹材的二极管导电实验结果

Fig. 4 The original bamboo timber and Ag-coated bamboo timber in conductivity tests

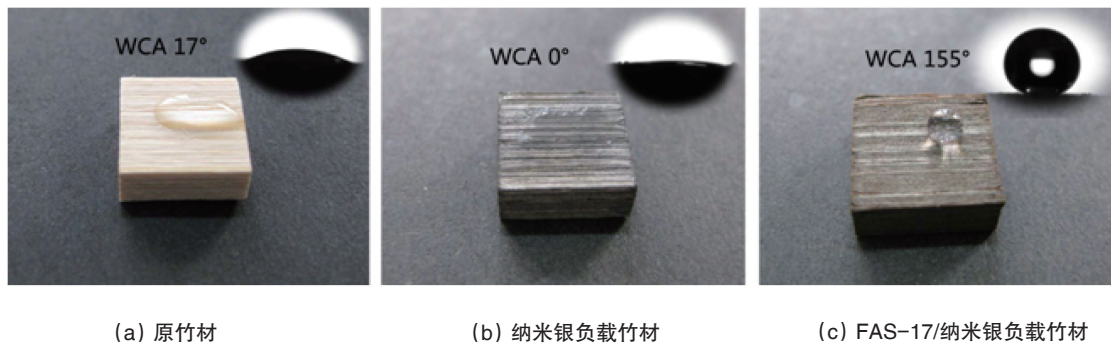


图5 原始竹材、纳米银负载竹材及FAS-17/纳米银负载竹材的接触角

Fig. 5 Images of water droplets on untreated bamboo timber and treated bamboo timber

为了进一步研究制备的超疏水竹材的耐久性,在超疏水竹材表面滴上pH 1~14的水溶液,观察其表面接触角。实验发现,疏水的竹材表面对不同的pH溶液具有抵抗性,接触角均达到了150°,如图6(a)所示。生物质材料非常容易受到湿度环境下的侵蚀,特别是在腐蚀性环境下,竹材表面超疏水薄膜的制备有效地改善了竹材的抗腐蚀性,不同摩尔浓度的

NaCl溶液对应的接触角数值如图6(b)所示。实验发现,NaCl溶液液滴非常容易在超疏水表面滚动,这说明NaCl溶液没有渗透到银纳米层。此外,还对超疏水竹材进行了溶液高强度磁力搅拌及蒸煮实验,结果发现,其仍然具有超疏水效果,电阻值也几乎保持不变。

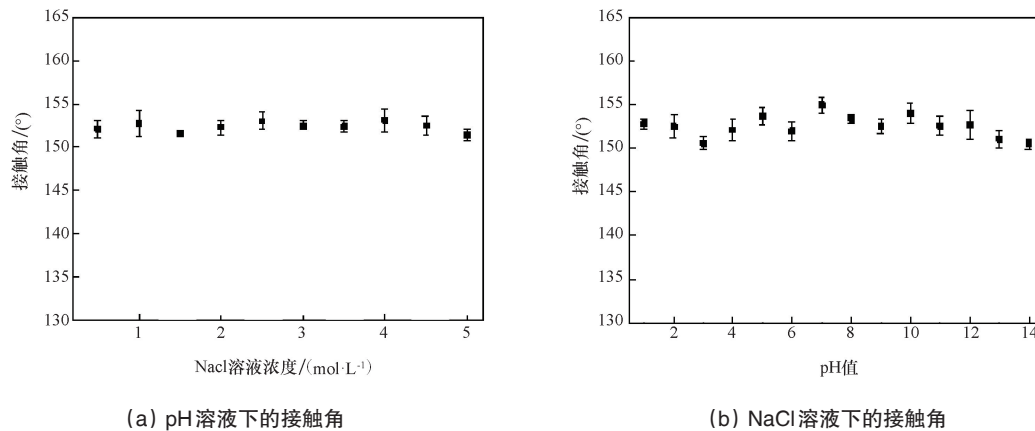


图6 超疏水竹材分别在pH、NaCl溶液下的接触角

Fig. 6 Images of different types of liquid droplets on the treated bamboo timber

### 3 结论

研究制备了一种耐久的超疏水导电竹材。首先利用银镜反应在竹材表面负载一层银纳米层,然后对其进行疏水改性,规整的银纳米粒子不仅在竹材表面构筑了粗糙的表面结构,而且还赋予竹材金属特性——导电性。制备的超疏水导电竹材不仅能够抵抗整个pH溶液,还能够在强烈的溶液搅拌及蒸煮下依旧保持疏水性和导电性。这种方法工艺简便可行,为竹材利用提供了新的途径。

#### 参考文献(References)

[1] 李坚, 孙庆丰. 大自然给予的启发: 木材仿生科学刍议[J]. 中国工程科学, 2014, 16(4): 4-12.  
Li Jian, Sun Qingfeng. Inspirations from nature: Preliminary discussion of wood bionics[J]. Engineering Sciences, 2014, 16(4): 4-12.

[2] 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2667-2681.  
Liu Kesong, Jiang Lei. Research progress on biomimetic structural and functional materials[J]. Science Bulletin, 2009, 54(18): 2667-2681.

[3] 宋金龙, 陆遥, 黄帅, 等. 极端润湿性表面研究与应用进展[J]. 科技导报, 2015, 33(15): 92-100.  
Song Jinlong, Lu Yao, Huang Shuai, et al. Progress on research and application of extreme wettability surfaces[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(15): 92-100.

[4] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 2(23): 4-8.  
Jiang Lei. Super-hydrophobic nanoscale interface materials: From nature to artificial[J]. Science & Technology Review, 2005, 2(23): 4-8.

[5] Wang S L, Liu C Y, Wang C Y, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 806-810.

[6] Liu C Y, Wang S L, Shi J Y, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 761-765.

[7] 王成毓, 刘峰. 一种提高超疏水木材机械稳定性的方法[J]. 中国工程科学, 2014, 16(4): 79-82.  
Wang Chenyu, Liu Feng. A method for improve the mechanical

robustness of the superhydrophobic wood[J]. Engineering Sciences, 2014, 16(4): 79-82.

[8] Sun Q F, Lu Y, Liu Y X. Growth of hydrophobic TiO<sub>2</sub> on wood surface using a hydrothermal method[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(24): 7706-7712.

[9] Jin C D, Li J P, Han S J, et al. A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface[J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 322-327.

[10] Li J P, Sun Q F, Yao Q F, et al. Fabrication of robust superhydrophobic bamboo based on ZnO nanosheet networks with improved water-, UV-, and fire-resistant properties[J]. Journal of Nanomaterials, 2014(1): 1-9.

[11] Li J P, Sun Q F, Fan B T, et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic plate-like CaCO<sub>3</sub> coating on the surface of bamboo timber inspired from the biomineralization of nacre in seawater[J]. Nano Reports, 2015(1): 9-14.

[12] Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(1): 76-83.

[13] Schneider S, Halbig P, Grau H, et al. Reproducible preparation of silver sols with uniform particles size for application in surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Photochemistry and Photobiology, 1994, 60(6): 605-610.

[14] Creighton J A, Blatchford C G, Albrecht M G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1979, 75: 790-798.

[15] Shirtcliffe N, Nickel U, Schneider S. Reproducible preparation of silver sols with small particle size using borohydride reduction: For use as nuclei for preparation of larger particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211(1): 122-129.

[16] Pillai Z S, Kamat P V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 108(3): 945-951.

[17] 万才超, 卢芸, 孙庆丰, 等. 新型木质纤维素气凝胶的表征及疏水吸油性研究[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 79-85.  
Wan C C, Lu Y, Sun Q F, et al. Preparation and characterization of

novel lignocellulose aerogel with hydrophobicity and oil absorption properties[J]. Science & Technology Review, 2014, 32(4/5): 79-85.  
[18] Babu K F, Dhandapani S, Maruthamuthu S, et al. One pot synthesis of

polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1557-1563.

## Bio-inspired preparation of durable superhydrophobic bamboo surface with high conductivity

LI Jingpeng<sup>1,2</sup>, CHEN Yuhe<sup>1</sup>, WU Zaixing<sup>1</sup>, BAO Yongjie<sup>1</sup>, JIN Chunde<sup>2</sup>

1. China National Bamboo Research Center, Hangzhou 310012, China

2. School of Engineering, Zhejiang Agricultural & Forestry University, Hangzhou 311300, China

**Abstract** The silver nanoparticles are successfully deposited in situ onto the surface of the bamboo through the silver mirror reaction, which makes the intrinsically insulating bamboo conductive. With a further modification by the fluoroalkylsilane (FAS-17), the bamboo timber covered by Ag nanoparticles shows the superhydrophobicity with a water contact angle of 155° and a sliding angle less than 10°. The X-ray diffraction results indicate that the coating on the surface of bamboo is only composed of silver crystals. The scanning electron microscope studies reveal that the coatings possess two dimensional hierarchical structures comprising of the submicron scale papilla and the nano scale granules. The synergistic effect of the submicro/nano binary structure and the low surface energy layer is responsible for the superhydrophobicity of the bamboo surface. Moreover, the study of the stability and the durability of the superhydrophobic bamboo shows that the modified bamboo has a durable superhydrophobic property even under the corrosive solutions including the acidic, alkali and NaCl solutions with different molar concentrations. Especially in harsh conditions of boiling water or intense water stirring, the modified bamboo keeps its superhydrophobicity and high conductivity.

**Keywords** bamboo; silver nanoparticles; superhydrophobicity; conductivity

(责任编辑 韩星明)