

# 木材表面原位生长 $\text{WO}_3$ 纳米片及其光响应行为

惠彬<sup>1,2</sup>, 李国梁<sup>1,2</sup>, 李坚<sup>1,2</sup>

1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040
2. 东北林业大学木材仿生智能科学研究中心, 哈尔滨 150040

**摘要** 采用乙醇作为诱导剂, 利用简单的低温水热合成法在木材表面原位生长无机  $\text{WO}_3$  纳米片, 探讨  $\text{WO}_3$ /木材的光响应功能。使用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、紫外-可见光(UV-vis)、色差仪和热重分析(TG)分别表征了此复合材料形貌、相结构、紫外光吸收、光响应和热稳定性能, 并进一步探讨了此复合材料的疏水功能。SEM表明  $\text{WO}_3$  纳米片均匀的生长在木材表面; XRD表明  $\text{WO}_3$  具有六方晶相结构; UV-vis表明  $\text{WO}_3$  处理后的木材与素材相比, 其最大吸收波长出现蓝移; 光响应测试表明,  $\text{WO}_3$ /木材在紫外光照射下具有明显的变色功能; TG表明  $\text{WO}_3$  涂层对木材成分降解起到一定的抑制作用。此外, 经过十八烷基三氯硅烷改良后, 此复合材料具有超疏水功能。

**关键词** 水热合成; 光响应; 三氧化物; 润湿性; 木材表面

木材是天然高分子聚合物, 具有轻质、隔声、调节温湿度等一系列优点, 广泛应用于建筑、装饰等领域<sup>[1-5]</sup>。然而, 木材也有缺陷, 诸如尺寸稳定性差、易腐、易燃等<sup>[6]</sup>。因此, 许多研究集中在木材细胞壁改良等方面以提高木材的利用率。最近研究表明, 无机化合物与木材表面复合赋予木材特殊功能引起了人们的广泛关注。例如, 无机化合物  $\text{TiO}_2$  改良木材用于保护木材免遭紫外线辐射<sup>[7]</sup>; 磁性木材用于屏蔽电磁波等功能<sup>[8-9]</sup>。

纳米结构的  $\text{WO}_3$  具有优异的光致变色功能, 在信息存储、数据显示器、智能窗及军事伪装等领域具有广阔的应用前景<sup>[10-14]</sup>。因此, 许多方法, 诸如溶胶凝胶法<sup>[15]</sup>、化学气相沉积法<sup>[16]</sup>、阳极氧化法<sup>[17]</sup>、水热法<sup>[18]</sup>等用来制备纳米  $\text{WO}_3$ 。其中, 水热法能够精确控制  $\text{WO}_3$  的形貌与尺寸, 受到研究者的高度关注。Talebian 等发现前驱溶液中异丙醇的含量能有效控制生长在基质表面  $\text{ZnO}$  晶体的成核与生长取向<sup>[19]</sup>。这表明水热合成过程中, 在前驱溶液中使用不同的诱导剂可能是制备其他氧化物薄膜的方法。因此, 本研究采用乙醇为诱导剂, 在垂直木材表面方向原位生长  $\text{WO}_3$  纳米片, 构建木材光智能响应功能, 并探讨该材料的热稳定性、疏水等性能。

## 1 材料与仪器

材料: 桦木单板 25 mm×25 mm×0.6 mm;  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

乙醇、丙酮等试剂均为分析纯(天津凯通化学试剂有限公司); 十八烷基三氯硅烷购于新西兰; 实验室用水为去离子水。

仪器: 扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200, 美国)、相结构(XRD, D/MAX2200, 日本)、双光束紫外可见分光光度计(UV-vis, TU-1901, 中国北京)、热重(TG, TA Q600, 美国)、色差仪(cm2300d, 日本)、接触角测量仪(JC2000C, 中国上海)、电热鼓风干燥箱(101-2AB, 中国天津)。

## 2 实验方法

### 2.1 $\text{WO}_3$ /木材的制备

将 1.5 g 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  置于烧杯中, 加入 17.5 mL 乙醇, 用蒸馏水定容至 50 mL; 然后用 95%~98% 的浓硫酸调节 pH 值至 1.8; 将上述混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜, 将木材试件置于此溶液且密封反应釜, 在 95℃ 下反应 7 h, 然后冷却至室温; 取出反应后的木材试件, 用蒸馏水和乙醇分别洗涤 3 次, 60℃ 下干燥 24 h, 即得紫外灯照射下变色的光响应木材。

### 2.2 疏水改性

用十八烷基三氯硅烷(OTS)改性上述  $\text{WO}_3$ /木材试件。首先, 配置 25 mL, 2.0% 的 OTS 溶液; 然后将上述试件浸渍于 2.0% 的 OTS 溶液中, 室温下改性 1.5 h; 取出试件, 用乙醇洗涤 3 次, 在 45℃ 下干燥 3 h, 得到超疏水木材。

收稿日期: 2015-10-25; 修回日期: 2015-12-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(31470584)

作者简介: 惠彬, 博士研究生, 研究方向为木材光智能响应, 电子信箱: chm\_huib@163.com; 李坚(通信作者), 中国工程院院士, 研究方向为木材仿生智能科学, 电子信箱: nefulijian@163.com

引用格式: 惠彬, 李国梁, 李坚. 木材表面原位生长  $\text{WO}_3$  纳米片及其光响应行为[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 36-40; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.004

### 3 结果与分析

#### 3.1 WO<sub>3</sub>/木材的微观形貌及相组成

图1是桦木素材与经过WO<sub>3</sub>纳米片处理后木材的扫描电镜图。可以看出,桦木素材的表面光滑,导管内壁结构清晰可见(图1(a)、(b));经过处理后,在木材表面生长了均匀一

致的WO<sub>3</sub>纳米片,且随着木材结构的起伏而变化,在高倍扫描电镜下,可以观察到WO<sub>3</sub>纳米片的平均长度为1.71 μm,厚度为140.1 nm(图1(c)、(d))。此外,经过处理后,木材原有的结构依然清晰可见,表明WO<sub>3</sub>纳米片是附着在木材细胞壁上,而不是简单填充在木材各种细胞孔隙中。

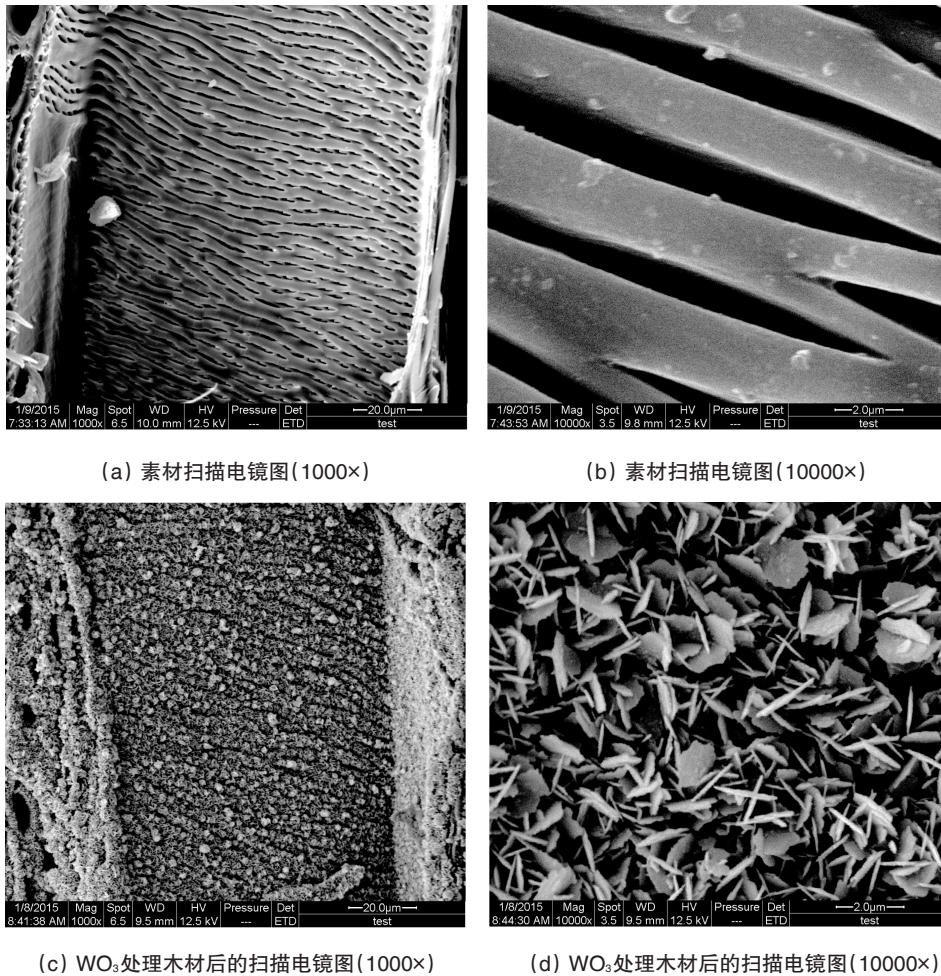


图1 桦木素材与WO<sub>3</sub>/木材的微观形貌

Fig. 1 SEM images of pristine birch and WO<sub>3</sub>/wood

#### 3.2 XRD分析

图2是素材与WO<sub>3</sub>处理后木材的XRD曲线。可以看到,素材在2θ为16.15°和22.38°处强的衍射峰是典型的木材中纤维素的峰。经过处理后,2θ为13.71°、22.61°、23.95°、26.53°、27.79°、33.28°、36.13°、43.99°、49.59°、55.08°、58.01°、63.14°处的峰归因于WO<sub>3</sub>的(100)、(001)、(110)、(101)、(200)、(111)、(201)、(211)、(220)、(221)、(400)、(401)结晶衍射面,经过与PDF卡片比较得知,此结构属于WO<sub>3</sub>的六方晶相结构。此结果表明,WO<sub>3</sub>已成功生长在木材表面。

#### 3.3 UV-vis分析及光响应测试

图3是桦木素材与经WO<sub>3</sub>处理后木材的紫外可见吸收光谱及WO<sub>3</sub>处理后试件的吸收光子能量曲线(根据 $(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g)$ ),将吸收曲线中的直线部分外延至其与横坐标hν

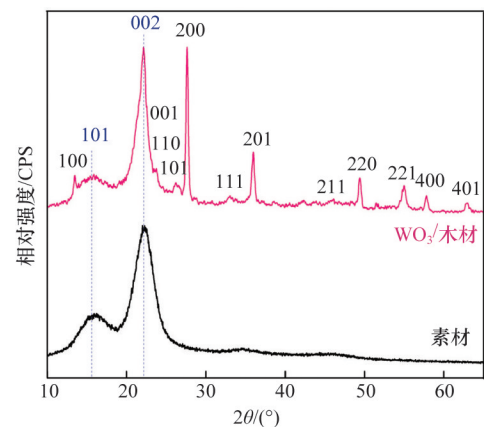


图2 桦木素材与WO<sub>3</sub>/木材的XRD曲线

Fig. 2 XRD curves of pristine birch and WO<sub>3</sub>/wood

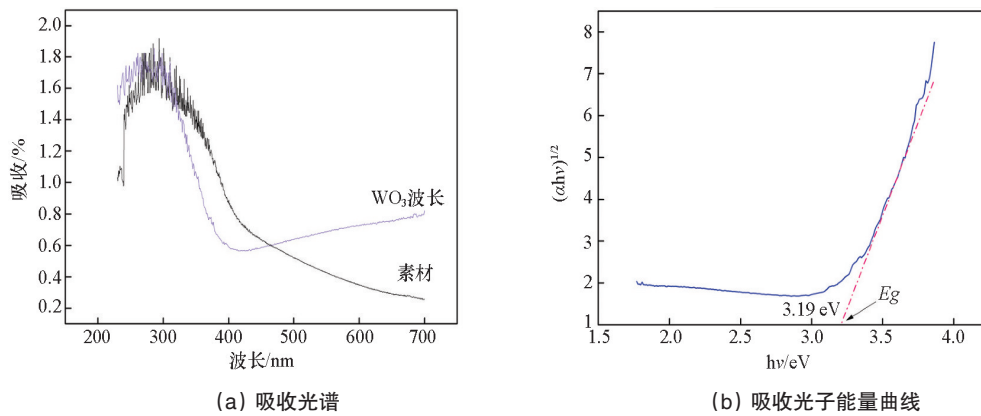


图3 素材与WO<sub>3</sub>/木材的UV-vis吸收光谱(a)与WO<sub>3</sub>/木材的(αhν)<sup>1/2</sup> vs hν曲线(b)

Fig. 3 UV-vis absorption spectra: (a) pristine veneer and WO<sub>3</sub>/wood; (b) (αhν)<sup>1/2</sup> vs hν curve of WO<sub>3</sub>/wood

相交,交点即该样品的禁带宽度 $E_g$ <sup>[20]</sup>。图3(a)表明:素材与处理后的木材均在270~420 nm有强烈的吸收;与素材相比,WO<sub>3</sub>处理后的木材最大吸收波长出现蓝移,暗含了对紫外光更敏感。图3(b)曲线显示出生长在木材表面的WO<sub>3</sub>的禁带宽度是3.19 eV。表1是素材与经WO<sub>3</sub>处理后木材在紫外光下的变色情况。可以看出:素材在紫外光照射下几乎没有变化;经WO<sub>3</sub>处理后木材的明亮指数 $L^*$ 从50.3降至46.4,红绿指数 $a^*$ 从-5.0降至-15.3,黄蓝指数 $b^*$ 从-14.9升至-11.2,总色度指数 $\Delta E^*$ 为11.62,表明了试件优良的变色功能。

表1 素材与WO<sub>3</sub>/木材在紫外光照射前后的色差值

Table 1 Chromaticity indexes of pristine veneer and WO<sub>3</sub>/wood before and after UV irradiation

试件	条件	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
素材	照射前	61.9	-6.1	26.8	0.91
	照射后	62.2	-6.8	26.3	
	变化值	0.3	-0.7	-0.5	
WO <sub>3</sub> /木材	照射前	50.3	-5.0	-14.9	11.62
	照射后	46.4	-15.3	-11.2	
	变化值	3.9	-10.3	3.7	

### 3.4 热稳定性分析

图4是桦木素材与WO<sub>3</sub>/木材的TG曲线与DTG曲线(TG的一次微分曲线)。在130℃下,桦木素材与WO<sub>3</sub>处理后的木材都显示出微小失重,这是样品内水分的蒸发所致;对于桦木素材,在213~318℃范围内,此降解归结于半纤维素的降解,在296℃降解速率达到最大;在318~396℃范围内,此降解归结于纤维素的降解,在357℃达到最大降解速率;木质素作为木材中最难降解的成分,其在25~700℃范围内缓慢降解。与桦木素材相比,WO<sub>3</sub>处理后木材的最大降解速率更低,这可能是由于WO<sub>3</sub>涂层对木材成分降解起到抑制作用,其最大降解速率对应的温度为309℃,此时WO<sub>3</sub>/木材的质量损失为35.7%。

### 3.5 疏水分析

图5是WO<sub>3</sub>/木材经十八烷基三氯硅烷(OTS)处理后的表面形貌及疏水效果图。可以看出,WO<sub>3</sub>纳米片的表面由许多分支条状结构和面状结构的物质所覆盖,其条状直径约为408 nm,长度为10 μm以上,提高了WO<sub>3</sub>/木材的表面粗糙度,这样有利于疏水表面涂层的构建;此外,十八烷基三氯硅烷本身水解后就具备长链疏水功能,因此经过处理后的WO<sub>3</sub>/木材的接触角达到了151°(图5(c)),具备了超疏水的特性。

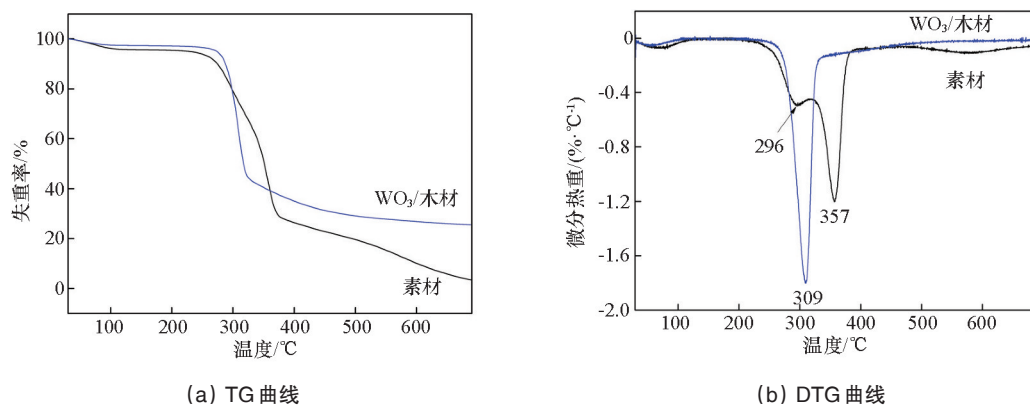
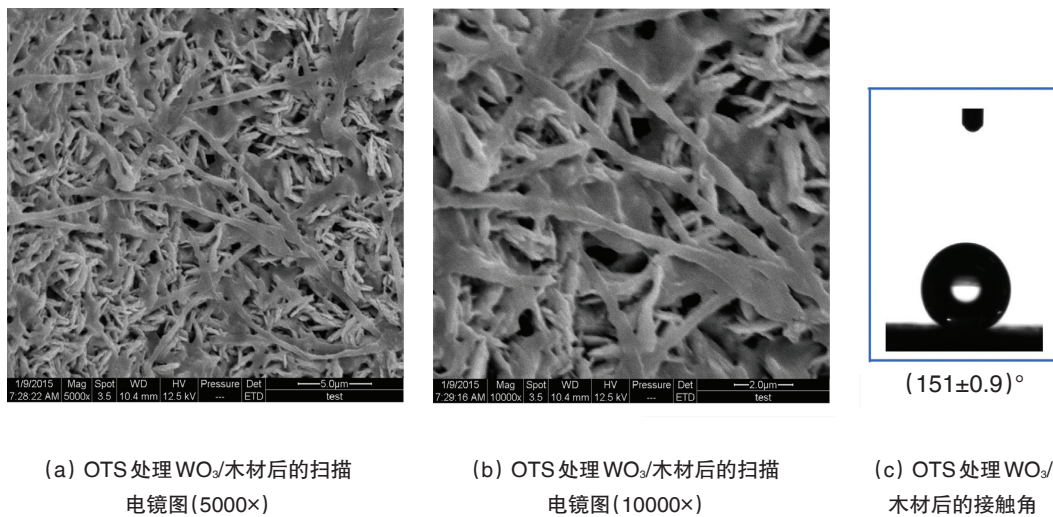


图4 桦木素材与WO<sub>3</sub>/木材的TG曲线(a)与DTG曲线(b)

Fig. 4 TG curves (a) and DTG curves (b) of pristine birch veneer and WO<sub>3</sub>/wood

图5 经 OTS 处理  $WO_3$ /木材后的扫描电镜图和接触角Fig. 5 SEM images and contact angles of  $WO_3$ /wood modified by OTS

#### 4 结论

在乙醇诱导下,通过低温水热合成法在木材表面均匀生长了  $WO_3$  纳米片,制备的  $WO_3$ /木材具有明显的光变色响应功能;XRD 结果表明,  $WO_3$  具有六方晶相结构;UV-vis 表明,  $WO_3$  处理后的木材与素材相比,其最大吸收波长出现蓝移;TG 表明,  $WO_3$  涂层对木材成分降解起到一定的抑制作用;经过十八烷基三氯硅烷改良后,此复合材料具备了超疏水特性。

#### 参考文献 (References)

- [1] Worgull M, Schneider M, Röhrig M, et al. Hot embossing and thermoforming of biodegradable three-dimensional wood structures[J]. RSC Advances, 2013, 3(43): 20060-20064.
- [2] Qu M, Pelkonen P, Tahvanainen L, et al. Experts' assessment of the development of wood framed houses in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2012, 31: 100-105.
- [3] Hoque M E, Aminudin M A M, Jawaid M, et al. Physical, mechanical, and biodegradable properties of meranti wood polymer composites[J]. Materials & Design, 2014, 64: 743-749.
- [4] Wang L, Toppinen A, Juslin H. Use of wood in green building: A study of expert perspectives from the UK[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 65: 350-361.
- [5] Hui B, Li Y, Huang Q, et al. Fabrication of smart coatings based on wood substrates with photoresponsive behavior and hydrophobic performance [J]. Materials & Design, 2015, 84: 277-284.
- [6] Li J, Han S J, Xu Z C, et al. Surface deterioration and protection of lignocellulosic material[J]. Journal of Northeast Forestry University, 1989, 17(2): 48-56.
- [7] Sun Q F, Yu H P, Liu Y X, et al. Prolonging the combustion duration of wood by  $TiO_2$  coating synthesized using cosolvent-controlled hydrothermal method[J]. Journal of Material Science, 2010, 45(24): 6661-6667.
- [8] Hui B, Li J, Wang L. Electromagnetic shielding wood-based composite

from electroless plating corrosion-resistant Ni-Cu-P coatings on Fraxinus mandshurica veneer[J]. Wood Science and Technology, 2014, 48(5): 961-979.

- [9] Hui B, Li G, Han G, et al. Fabrication of magnetic response composite based on wood veneers by a simple in situ synthesis method [J]. Wood Science and Technology, 2015, 49(4): 755-767.
- [10] Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(5): 936-940.
- [11] Su J, Feng X, Sloppy J D, et al. Vertically aligned  $WO_3$  nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: Synthesis and photoelectrochemical properties[J]. Nano letters, 2010, 11(1): 203-208.
- [12] Xi G, Ye J, Ma Q, et al. In situ growth of metal particles on 3D urchin-like  $WO_3$  nanostructures [J]. Journal of the American Chemistry Society, 2012, 134(15): 6508-6511.
- [13] Sadek A Z, Zheng H, Breedon M, et al. High-temperature anodized  $WO_3$  nanoplatelet films for photosensitive devices[J]. Langmuir, 2009, 25(16): 9545-9551.
- [14] Shen Y, Yan M Y, Zhao L, et al. Influence of pH on structure and photochromic properties of  $WO_3$  nano-powder [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(5): 732-734.
- [15] Breedon M, Spizzirri P, Taylor M, et al. Synthesis of nanostructured tungsten oxide thin films: A simple, controllable, inexpensive, aqueous sol-gel method[J]. Crystal Growth and Design, 2009, 10(1), 430-439.
- [16] Li Z L, Liu F, Xu N S, et al. A study of control growth of three-dimensional nanowire networks of tungsten oxides: From aligned nanowires through hybrid nanostructures to 3D networks[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(4): 520-526.
- [17] Kalanur S S, Hwang Y J, Chae S Y, et al. Facile growth of aligned  $WO_3$  nanorods on FTO substrate for enhanced photoanodic water oxidation activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(10): 3479-3488.
- [18] Ding D, Shen Y, Ouyang Y, et al. Hydrothermal deposition and photochromic performances of three kinds of hierarchical structure arrays of

- WO<sub>3</sub> thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(24): 7164–7168.
- [19] Talebian N, Nilforoushan M R, Maleki N. Ultraviolet to visible-light range photocatalytic activity of ZnO films prepared using sol-gel method: The influence of solvent[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 527: 50–58.
- [20] Pan W, Tian R, Jin H, et al. Structure, optical, and catalytic properties of novel hexagonal metastable h-MoO<sub>3</sub> nano- and microrods synthesized with modified liquid-phase processes[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(22): 6202–6208.

## Photoresponsive behavior of sheet-like nanostructures of tungsten trioxide particles grown on wood surfaces

HUI Bin<sup>1,2</sup>, LI Guoliang<sup>1,2</sup>, LI Jian<sup>1,2</sup>

1. College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China
2. Wood Bionics and Smart Science Development Center, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

**Abstract** The tungsten trioxide with sheet-like nanostructures is grown on wood surfaces via a simple low-temperature hydrothermal method with ethanol as an inducer. The photoresponsive functions of the WO<sub>3</sub>/wood are discussed. The morphologies, the phase structure, the ultraviolet (UV) absorption, the photoresponse and the thermal stability are characterized by using the scanning electron microscopy (SEM), the X-ray diffraction (XRD), the ultraviolet-visible (UV-vis) light, the color difference meter and the thermogravimetry (TG) analysis, respectively, and the hydrophobic property is also measured. The SEM results show that the WO<sub>3</sub> nanosheets are uniformly grown on the wood surfaces. The XRD results further reveal that the WO<sub>3</sub> is highly crystallized with a hexagonal structure. The UV-vis analysis shows that the obtained sample sees a remarkable blue shift compared with the pristine wood. The photoresponsive tests show that the sample has an obvious photochromic function under the UV light irradiation. The TG analysis shows that the WO<sub>3</sub> coatings can restrain the degradation of the wood components. In addition, the composite possesses the superhydrophobic property through the octadecyltrichlorosilane (OTS) treatment.

**Keywords** hydrothermal deposition; photoresponsive properties; tungsten trioxide; wetting behavior; wood surfaces

(责任编辑 傅雪)