

木材趋磁性仿生矿化形成及微波吸收性能

王汉伟¹, 孙庆丰^{1,2}, 盛成皿¹, 杨宁¹

1. 浙江农林大学工程学院, 杭州 311300

2. 浙江省木材科学与技术重点实验室, 杭州 311300

摘要 依据仿生矿化原理,以天冬氨酸为生物分子诱导剂,通过低温溶剂热法在木材表面沉积 MnFe_2O_4 晶体的方式制备趋磁性木材样品,并采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、振动磁强计(VSM)和矢量网络(VNA)等方法对试样进行了表征分析。结果显示,在低温碱性的溶剂热矿化条件下,磁性 MnFe_2O_4 晶体在天冬氨酸的诱导作用下可负载于木材表面形成趋磁性木材;趋磁性木材试样的反射损耗(RL)曲线最小值(-12 dB)出现在频率 15.52 GHz 时,并且在频率 14~17 GHz 范围内,试样的 RL 值小于-9 dB,表明趋磁性木材具有良好的微波吸收性能,是一种优良的防电磁污染的吸波复合材料。

关键词 趋磁性木材; MnFe_2O_4 晶体; 仿生矿化; 微波吸收

燕子等候鸟每年都在春秋两季分别从南方飞回北方,又从北方飞到南方;一些海龟从栖息的海湾游出几千公里后又能回到原来的栖息处。候鸟的迁徙和海龟的洄游特性主要是与这些动物利用地球的磁场有关。它们主要依赖地球的磁场来进行定位,候鸟体内的“导航地图”和海龟体内的“生物罗盘”,与地球磁场产生作用从而使它们能丝毫不误地回到自己的栖息地。仿生候鸟的迁徙和海龟的洄游特性,赋予木材趋磁性功能将为木材的功能拓展和高值化开发提供新的研究思路,使得木材从更高的技术层次上为人类的文明进步服务。

木材是一种与环境互动的材料,它能利用自身的材料特性来影响环境的表现或对环境状态进行调节。地球是一块大磁石,人类和地球上的全部生物体生活在地球磁场之中,地球提供给人类在地球表面生活所必需的适度的安定性“磁力”(磁气)^[1-2]。然而,当今社会大厦林立,汽车川流如梭,电线电缆纵横交错,空间中的钢筋混凝土或铁金属材料 and 器具会将地球磁力变弱或屏蔽,易引起生物体各种生物机能的紊乱或使生物体出现异常行为。相反,木材具有调节磁力和减少辐射的智能性功能,在木质环境中,因木材不屏蔽地球磁力作用,所以生物体可以保持正常、安定的生活节奏。一些

研究者已通过对小白鼠的试验证实了这种影响和作用。木材对于人体不足的磁气又具有自然补充的机能,可以促进自律神经活动,适宜的磁气对减少高血压、风湿症、肾病等多种疾病的发生具有重要影响。因此,木结构住宅和室内木材设置较多的微环境空间有利于人居健康^[3]。

日本学者 Oka 等曾对木材的磁性性能做了研究,迄今为止用于生产磁性木材的方法主要分为3种,即浸渍法、粉体法和涂布法^[4-5]。这些合成磁性木材的方法,主要是通过物理沉淀或表面活性剂吸附作用,使铁磁流体材料吸附在木材表面或填充于细胞腔内,从而使木材具有一定的磁性。在这些生产方法中,物理沉淀要浪费大量的铁磁性原材料,而表面活性剂常常因为环境问题而限制了其应用,因此如何寻找一种简单、高效的方法制造磁性木材至关重要。

仿生矿化(biomimetic mineralization)是模拟生物系统的组成特征或行为方式,研究矿化过程,合成具有特定形貌或功能的新材料的方法^[6]。科学家们已经依据生物矿化原理制备了仿生骨骼材料^[6-8]、仿生木材多孔材料^[9]、仿生竹材结构材料^[10-11]、仿生贝壳高性能力学材料^[12-13]、人工牙齿材料^[14]、仿蜘蛛人造纤维^[15]等。1975年,Blakemore^[16]发现细菌的趋磁性后,生物分子诱导制备趋磁性材料受到广大科研工作者的青

收稿日期:2017-01-26;修回日期:2017-10-20

基金项目:浙江省自然科学基金重点项目(LZ15C160002);浙江农林大学人才启动项目(2014FR077);浙江省新苗人才计划项目(2017R412040)

作者简介:王汉伟,硕士研究生,研究方向为木材仿生趋磁性功能材料制备,电子信箱:18868196590@163.com;孙庆丰(通信作者),副研究员,研究方向

为木材仿生智能科学和生物固废资源高值功能化开发利用,电子信箱:qfsun@zafu.edu.cn

引用格式:王汉伟,孙庆丰,盛成皿,等. 木材趋磁性仿生矿化形成及微波吸收性能[J]. 科技导报, 2017, 35(22): 71-76; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.22.009

睐,例如蛋白质、DNA、糖类等生物大分子都已被广泛地应用于无机矿物的合成。特别是天冬氨酸,由于分子内的2个羧基官能团的存在,使其能够在碱性环境中脱去H⁺离子,导致分子结构中产生较高密度的电子云,表现出给电子能力,所以天冬氨酸具有一定的潜在的还原性。当反应条件为水热环境时,可为天冬氨酸表现还原能力创造有利条件;同时,以铁的水合氧化物(hydrated ferric oxides, HFO)为铁源,控制铁离子在反应过程中的浓度,进而控制矿物成核和生长反应速率,可为磁铁矿晶体的生长和组装提供有利条件。磁铁矿八面体到多级花状结构的演化过程,对了解自然界中某些特殊形貌磁铁矿及其聚集体的成因具有重要意义。本文以天冬氨酸作为趋磁性材料锰铁氧体(MnFe₂O₄)的生物分子诱导剂,采用低温溶剂热法研究木材趋磁性的仿生矿化形成及其性能。

1 材料与方法

1.1 原材料

实验所用材料为杨木,试样规格(纵向×弦向×横向)为30 mm×3 mm×5 mm。实验中使用的三乙酰丙酮铁(C₁₅H₂₁FeO₆)、乙酰丙酮锰(C₁₀H₁₄MnO₄)、天冬氨酸(HOOCCH(NH₂)CH₂COOH)、三乙二醇(C₆H₁₄O₃)和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验过程所用水均为去离子水。

1.2 木材趋磁性仿生矿化形成过程

将木材试样用去离子水和乙醇分别超声波清洗10 min,并在60℃下真空干燥24 h后备用。将木材试样、1.64 g 乙酰丙酮铁和4.58 g 乙酰丙酮锰加入75 mL的三乙二醇中,将混合溶液置于氮气气氛保护下室温磁力搅拌30 min后形成均一溶液,随后添加0.502 g天冬氨酸生物分子,继续磁力搅拌60 min,搅拌过程中通过滴加0.1 mol/L的NaOH溶液使溶液的pH值保持在10.0。磁力搅拌结束后将木材和溶液移入容积为150 mL、带有聚四氟乙烯钢衬的反应釜中,然后将反应釜旋紧,放入可控温定时烘箱,升温至120℃并保温8 h。待反应结束后,将反应釜自然冷却至室温,取出反应后的木材试样,将其用无水乙醇、去离子水分别清洗,然后放入真空干燥箱45℃干燥48 h即制备出趋磁性木材试样。

1.3 趋磁性木材性能表征

反应前后木材试样的宏观形貌可以直接用肉眼观察到。采用的扫描电镜为荷兰飞利浦公司生产的Quanta 200环境扫描电子显微镜。试样在观测之前需进行干燥、喷金处理,使物体表面具有导电性。试样在加速电压为12.5 kV下进行观察。

木材素材和趋磁性木材试样的结晶特性,使用日本理学D/MAX 2200型X射线衍射仪(XRD)进行表征。测试采用铜靶,射线波长为0.154 nm。扫描角度(2θ)在10°~80°范围内,扫描速度为4°/min,步距为0.02°,管电压为40 kV,管电流为30 mA。

使用美国的Nicolet Magna 560(nicolet, thermo electron Corp)型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),测试木材素材和趋磁性木材样品的化学特性。所有的表征材料都研磨成粉,采用KBr压片法制备试样。波长在400~4000 cm⁻¹范围内,分辨率为4 cm⁻¹。

使用美国Quantum 2000型X射线光电子能谱仪进行分析。X射线源功率为98.4 W,本底真空优于1 nPa,用污染碳C1s(284.8 eV)作试样结合能(EB)荷电校正。

试样的磁性特性由振动试样磁力计(VSM, lake shore, model 7404, USA)在300 K下进行测试。试样的电磁波吸收性能采用Agilent Technologies公司生产的矢量网络分析仪进行测试,扫描频率范围为2~18 GHz。试样的电磁波吸收性质通过反射损耗(RL)进行评估,计算反射损耗的公式为^[17]

$$Z_m = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (1)$$

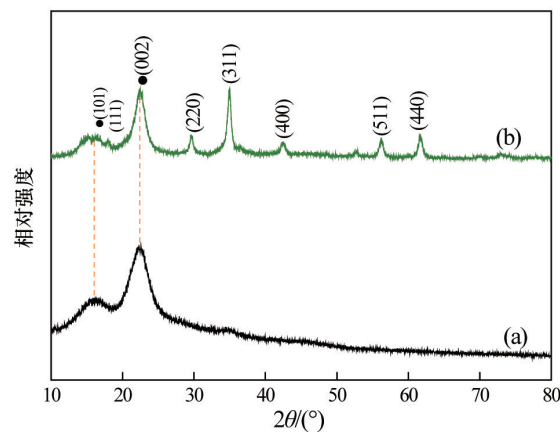
$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_m - Z_0}{Z_m + Z_0} \right| \quad (2)$$

式中,RL为反射损耗,dB;μ_r为复磁导率,无量纲的纯数;ε_r为复介电常数,无量纲的纯数;f为电磁波的频率,GHz;d为吸收体的厚度,cm;c为光速,c=(299792.50±0.10)km/s;Z₀为自由空间阻抗,Z₀=376.73031 Ω;Z_m为吸收体的输入阻抗,Ω。

2 结果与分析

2.1 XRD分析

木材素材和制备的趋磁性木材试样的X射线衍射分析如图1所示。可以看出,无论是木材素材(图1(a))还是趋磁性木材(图1(b)),在衍射角2θ=16.2°、22.6°处均出现了2个明显的X射线晶体衍射峰,这是属于木材中的纤维素结晶区的特征衍射峰,它们分别对应于纤维素的(101)和(002)衍射晶面。测试结果同时也表明经过仿生矿化过程并没有改变木材的结晶结构,保留了木材原有的结晶学特性。在图1(b)中,趋磁性木材出现了新的X射线衍射峰,这些衍射峰与Mn-



(a) 木材素材 (b) 趋磁性木材

图1 木材素材与趋磁性木材试样的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of the wood and the magnetotactic wood

Fe_2O_4 (JCPDS 10-0319)晶体的衍射峰完全吻合,其主峰位置为 $2\theta=30.3^\circ$ 、 35.6° 、 43.3° 、 57.1° 、 62.8° ,并且分别与(220)(311)(400)(511)(440)晶面相对应。这表明通过仿生矿化制备的趋磁性木材表面的 MnFe_2O_4 是尖晶石结构,结晶度良好,且产物不含其他杂质。

2.2 SEM分析

木材素材和趋磁性木材试样的SEM分析如图2所示。从

图2(a)可以看出,木材素材表面有着典型的木材结构,包括光滑的木纤维表面、管道状的导管结构,其右上角的内插图显示木材呈黄白色。从图2(b)可以看出,经过溶剂热仿生矿化后的木材表面沉积了尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$ 的正八面体结构的晶体,其内插图显示经过溶剂热矿化过程制备的趋磁性木材呈黑色。结合XRD分析结果,证明 MnFe_2O_4 晶体已经成功沉积于木材表面。

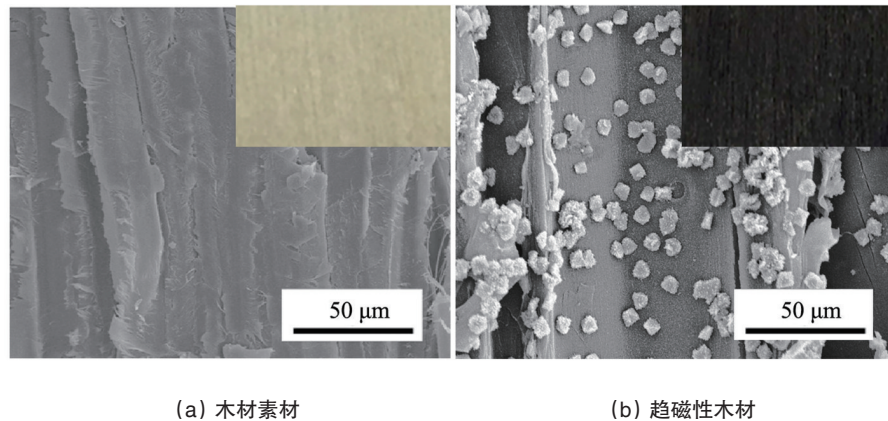


图2 木材素材与趋磁性木材试样的SEM谱图

Fig. 2 SEM images of the samples

2.3 FTIR分析

木材素材与趋磁性木材试样的傅里叶红外光谱($400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$)如图3所示。趋磁性木材在FTIR光谱上的主要吸收带位于 3416 、 1618 和 $1050\ \text{cm}^{-1}$ 处,分别对应O—H、C=O和C—O的伸缩振动,这是由木材中的半纤维素、纤维素和木质素结构所导致的。而位于 $2922\ \text{cm}^{-1}$ 与 $2950\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰由于木材基材上的C—H键之间伸缩振动导致的。与木材素材相对照,位于木材素材 $1740\ \text{cm}^{-1}$ 处存在一个较强的吸收峰,而

在趋磁性木材中不存在,并且这个吸收峰对应的是C=O。这也许是由于木材素材经历了在碱性条件下溶剂热反应之后,木材素材中的脂肪酸类物质被水解,导致脂基中C=O对应峰的消失。而O—H对应的吸收特征峰在复合材料上出现了红移现象,即从 $3431\ \text{cm}^{-1}$ (木材素材)变成 $3416\ \text{cm}^{-1}$ (趋磁性木材),这是由于木材素材中游离羟基在溶剂热反应过程中与 MnFe_2O_4 纳米粒子表面的羟基之间形成了氢键结合^[18]。除此之外,趋磁性木材在 $587\ \text{cm}^{-1}$ 的位置上出现了一个极强的吸收峰,这是 MnFe_2O_4 晶体的固有振动,来源于Fe—O或者Mn—O。总之,从FTIR光谱中可以得知, MnFe_2O_4 纳米粒子已经成功生长在木材表面,并且氢键结合是 MnFe_2O_4 纳米粒子与木材基材的结合方式之一。该结果表明磁性 MnFe_2O_4 晶体与木材通过二者之间羟基的配对,在彼此之间形成了牢固的结合,从而使得 MnFe_2O_4 晶体牢固负载于木材表面。

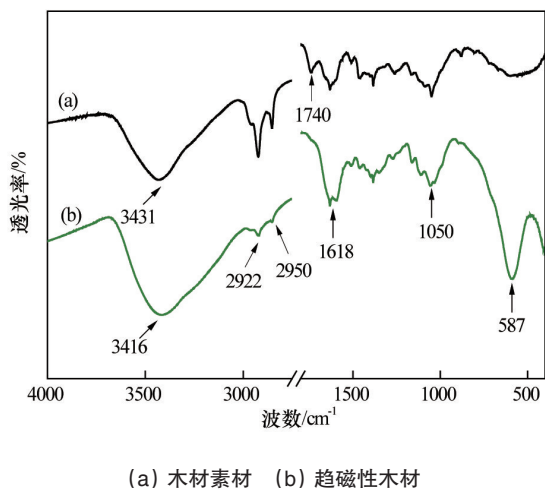


图3 木材素材与趋磁性木材试样的SEM谱图

Fig. 3 FTIR spectra of the samples

2.4 XPS分析

X射线光电子能谱(XPS)是研究表面元素组成和化学官能团的强大技术。木材素材和趋磁性木材试样的全谱图如图4(a)所示,其中元素O和C共存于这些试样中,C元素归因于木材表面的纤维素、木质素和半纤维素。此外,除了O和C元素,木材的测量扫描光谱表现了铁和锰峰,这可能来自木材表面的 MnFe_2O_4 纳米颗粒。木材素材和趋磁性木材试样的 $\text{O}1s$ 光谱如图4(b)所示,其中 $\text{O}1s$ 的2个宽峰分别位于 533.2 和 $531.8\ \text{eV}$ 处,位于 $533.2\ \text{eV}$ 处的主峰归因于木材上的碳氧键,如纤维素、木质素和半纤维素,位于 $531.8\ \text{eV}$ 处的次峰归

因于木材上的O—H、H₂O和少量碳氧双键。相比之下,趋磁性木材的O1s光谱的主峰出现在530.2 eV处,对应MnFe₂O₄的Fe—O和Mn—O键。此外,原先处在531.8 eV处的峰已经转

移到531.5 eV处,并且峰值高于之前的峰。这表明在水热处理后,MnFe₂O₄纳米颗粒通过氢键已经成功沉积于木材表面。

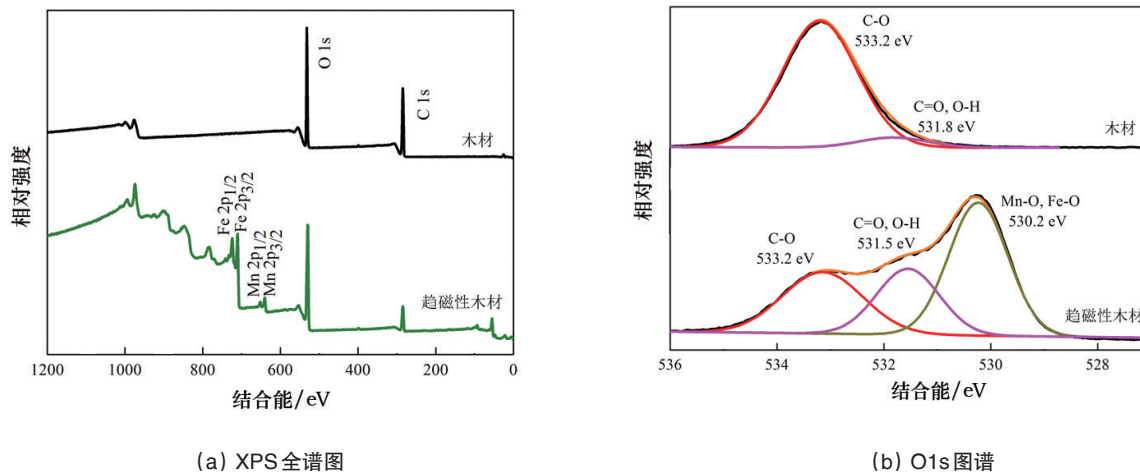


图4 木材素材与趋磁性木材试样的XPS全谱图和O1s图谱
Fig. 4 Survey-scan XPS spectra and O1s spectra of the samples

2.5 趋磁性木材的形成机理

根据FTIR和XPS分析结果,并结合前期研究结论^[18-19],可以推测大概的反应机理如图5所示。先驱体溶于去三乙二醇中,提供了Mn²⁺和Fe³⁺离子。加入氢氧化钠之后,Mn²⁺和Fe³⁺离子与OH⁻离子发生了共沉淀反应,形成了不溶性的氢氧化锰和氢氧化铁。溶剂热过程中,在生物分子天冬氨酸的诱导作用下,沉积在木材表面的不溶性Mn/Fe氢氧化物发生了自我缩聚,并与木材表面形成了更稳定的MnFe₂O₄/木材复合结

构。而MnFe₂O₄晶体表面裸露的铁或锰原子吸附分散在碱性溶液中的OH⁻离子,从而形成了负载有大量游离羟基的具有高表面活性和比表面积MnFe₂O₄晶体。另外,木材表面本身具有无数来自纤维素的大量游离羟基,MnFe₂O₄晶体与木材表面纤维素裸露的羟基通过静电的相互吸引与羟基相互配对,从而在彼此之间形成牢固的结合。因此,MnFe₂O₄晶体能够成功地在木材表面吸附、生长,并最终形成趋磁性木材。

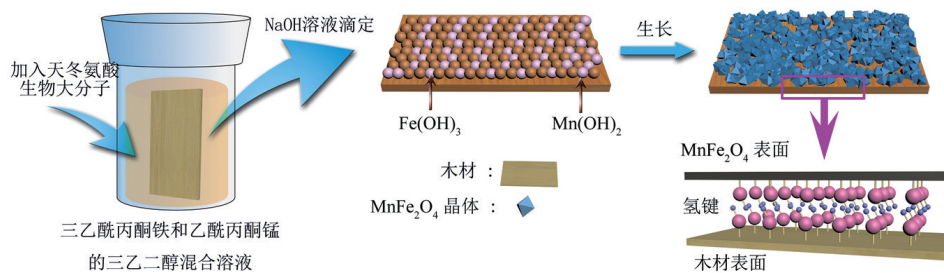


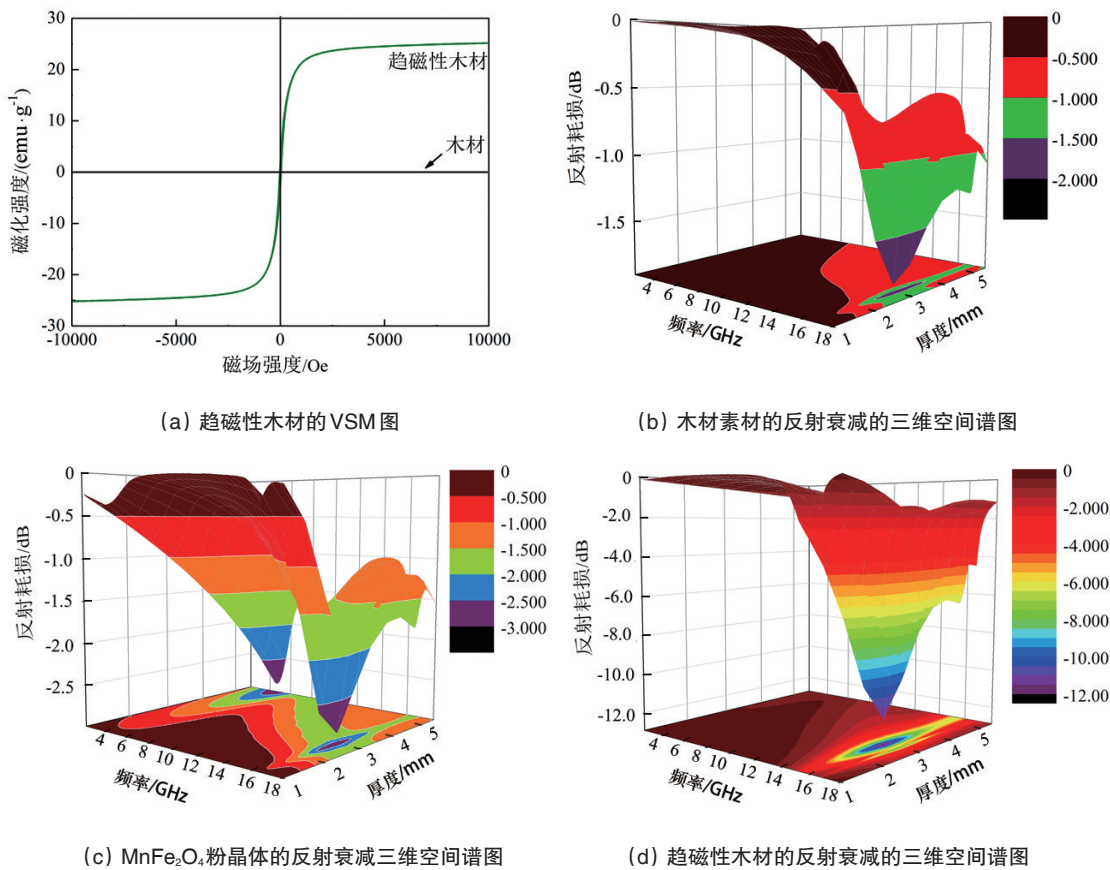
图5 趋磁性木材的形成机理
Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of the magnetotactic wood

2.6 趋磁性木材VSM图及电磁吸波性能

室温下的木材素材和趋磁性木材试样的磁滞回线谱图如图6(a)所示。可以看出,木材素材不存在磁性;而趋磁性木材具有较强的磁性,其饱和磁化强度为25.13 emu/g,矫顽力H_c与剩余磁化强度M_r都为0。这表明木材表面附着的MnFe₂O₄晶体为软磁体,并且该复合材料具有极佳的顺磁性。

木材素材、MnFe₂O₄晶体和趋磁性木材的RL曲线(测试频率2~18 GHz,试样厚度3 mm),如图6(b)~(d)所示。可以看

出,木材素材、MnFe₂O₄晶体和趋磁性木材试样的RL曲线最低值分别接近-2、-4和-12 dB。趋磁性木材试样的RL曲线最小值(-12 dB)出现在频率为15.52 GHz时,并且在频率为14~17 GHz范围内,试样的RL值小于-9 dB。此外,从三维谱图中可以看出,趋磁性木材试样的最小RL值和吸收带宽相较于各组分增强了许多,这证明通过溶剂热反应在木材表面负载MnFe₂O₄晶体形成的复合材料的微波吸收性能远大于木材素材和MnFe₂O₄晶体,具有良好的微波吸收性能。



三维空间图谱的测试频率为2~18 GHz, 试样厚度为3 mm

图6 木材素材与趋磁性木材试样的VSM图及电磁吸波性能

Fig. 6 Magnetization curves and frequency dependence of the reflection loss (RL) of the samples

3 结论

依据仿生矿化原理,以天冬氨酸作为趋磁性材料锰铁氧化物($MnFe_2O_4$)的生物分子诱导剂,并以锰铁水合氧化物为生物矿化矿源和溶剂热环境为反应条件,控制锰铁离子在生物矿化过程中的离子浓度,进而控制 $MnFe_2O_4$ 在木材表面的成核和生长反应速率,最终使尖晶石结构 $MnFe_2O_4$ 成功生长于木材表面,赋予木材趋磁性功能。趋磁性木材样品经微波吸收测试,在频率为15.52 GHz时,试样的 RL 值小于-9 dB,表明趋磁性木材具有良好的微波吸收性能,是一种具有良好室内微波吸收功能的复合材料。

参考文献(References)

- [1] 李坚. 木材科学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
Li Jian. Wood science[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [2] 李坚. 木材的生态学属性——木材是绿色环境人体健康的贡献者[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(5): 1-8.
Li Jian. Ecological properties of wood: Wood as the contributor to the green environment and human health[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2010, 38(5): 1-8.
- [3] 刘一星, 于海鹏, 赵荣军. 木质环境学[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
Liu Yixing, Yu Haipeng, Zhao Rongjun. Science of wooden environment

[M]. Beijing: Higher Education Press, 2007.

- [4] Oka H, Hojo A, Seki K, et al. Wood construction and magnetic characteristics of impregnated type magnetic wood[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 239(1-3): 617-619.
- [5] Oka H, Hojo A, Osada H, et al. Manufacturing methods and magnetic characteristics of magnetic wood[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 272(3): 2332-2334.
- [6] 房岩, 孙刚, 丛茜, 等. 仿生材料学研究进展[J]. 农业机械学报, 2006, 37(11): 163-167.
Fang Yan, Sun Gang, Cong Qian, et al. Advances in researches on biomimetic materials[J]. Transactions of The Chinese Society of Agricultural Machinery, 2006, 37(11): 163-167.
- [7] 漆超, 朱英杰, 吴进, 等. 磷酸钙纳米材料的制备, 性能及应用[J]. 科技导报, 2015, 33(4): 111-119.
Qi Chao, Zhu Yingjie, Wu Jin, et al. Preparation, properties and applications of calcium phosphate nanostructured materials[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(4): 111-119.
- [8] Gu J, Zhang W, Su H, et al. Morphology genetic materials templated from natural species[J]. Advanced Materials, 2015, 27(3): 464-478.
- [9] Sun Y, Sills R B, Hu X, et al. A bamboo-Inspired nanostructure design for flexible, foldable, and twistable energy storage devices[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3899-3906.
- [10] Xu B, Hong C, Zhang X, et al. Nanostructured hybrid carbon nanotube/ultrahigh-temperature ceramic heterostructures: Microstructure

- evolution and forming mechanism[J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 3699–3705.
- [11] Wegst U G, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(1): 23–36.
- [12] Wan S, Li Y, Peng J, et al. Synergistic toughening of graphene oxide–molybdenum disulfide–thermoplastic polyurethane ternary artificial nacre[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 708–714.
- [13] Ferrand H, Bouville F, Niebel T, et al. Magnetically assisted slip casting of bioinspired heterogeneous composites[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(11): 1172–1179.
- [14] Rising A, Johansson J. Toward spinning artificial spider silk[J]. *Nature Chemical Biology*, 2015, 11(5): 309–315.
- [15] Blakemore R. Magnetotactic bacteria[J]. *Science*, 1975, 190(4212): 377–379.
- [16] Sun G, Dong B, Cao M, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe with high performance of microwave absorption[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(6): 1587–1593.
- [17] Wang H, Yao Q, Wang C, et al. A simple, one-step hydrothermal approach to durable and robust superparamagnetic, superhydrophobic and electromagnetic wave-absorbing wood[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35549.
- [18] Wang H, Wang C, Xiong Y, et al. Solvothermal fabrication and growth behavior study of spherical MnFe_2O_4 through a bottom-up method on wood substrate with effective microwave absorption[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(40): 24764–24770.
- [19] 李坚, 吴玉章, 马岩. 功能性木材[M]. 北京: 科学出版社, 2011. Li Jian, Wu Yuzhang, Ma Yan. *Functional wood*[M]. Beijing: Science Press. 2011.

Preparation of the magnetotactic wood through the biomimetic mineralization for application in electromagnetic wave absorption

WANG Hanwei¹, SUN Qingfeng^{1,2}, SHENG Chengmin¹, YANG Ning¹

1. School of Engineering, Zhejiang Agriculture & Forestry University, Hangzhou 311300, China

2. Key Laboratory of Wood Science and Technology of Zhejiang Province, Hangzhou 311300, China

Abstract Based on the principle of the biomimetic mineralization and with the aspartic acid as the biomolecule inducer, the magnetotactic wood is prepared through the deposition of the MnFe_2O_4 crystal on the wood surface via the solvothermal method at low temperature. The as-prepared wood is characterized by the X-ray diffraction (XRD), the scanning electron microscopy (SEM), the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the vibrating sample magnetometer (VSM) and the vector network analysis (VNA). The results show that the magnetic MnFe_2O_4 could be deposited on the wood surface to form the magnetotactic wood induced by the aspartic acid under the alkaline solvothermal mineralization at low temperature. A minimum reflection loss of the magnetotactic wood is -12 dB at 15.52 GHz. Simultaneously, the RL is below -12 dB ranging from 14 to 17 GHz. Therefore, the magnetotactic wood would find a great potential application for preventing the indoor electromagnetic wave pollution.

Keywords magnetotactic wood; MnFe_2O_4 ; biomimetic mineralization; electromagnetic wave absorption

(责任编辑 韩星明)