

竹材的纳米 TiO₂ 改性及防光变色性能*

江泽慧¹ 孙丰波¹ 余 雁¹ 任海青² 王 戈¹ 田根林¹

(1. 国际竹藤网络中心 北京 100102 ;

2. 中国林业科学研究院木材工业研究所 北京 100091)

摘 要 : 采用溶胶 - 凝胶法 , 在低温条件下制备 TiO₂ 溶胶 , 并利用溶胶在竹材表面负载成膜 , 完成竹材的 TiO₂ 改性 , 同时利用场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线能谱仪(EDAX)对改性竹材、TiO₂ 进行形貌及结构表征 , 并重点研究温度、负载次数对 TiO₂ 晶型及防光变色性能的影响。结果表明 : 改性竹材表面负载了径级在 40 ~ 90 nm 之间的 TiO₂ 颗粒薄膜 , 可提高竹材的抗光变色性能 , 其中热处理温度为 105 ℃、经 3 次负载后的改性竹材 , 在经过 120 h 加速老化后 , 其总色差约为空白试样的 1/2 左右。

关键词 : 竹材 ; TiO₂ ; 纳米薄膜 ; 抗光变色

中图分类号 : S781.7 ; TB383 文献标识码 : A 文章编号 : 1001 - 7488(2010)02 - 0116 - 06

Modification of Nano TiO₂ on Bamboo and Its Anti-Photodiscoloration Performance

Jiang Zehui¹ Sun Fengbo¹ Yu Yan¹ Ren Haiqing² Wang Ge¹ Tian Genlin¹

(1. International Center for Bamboo and Rattan Beijing 100102 ; 2. Research Institute of Wood Industry , CAF Beijing 100091)

Abstract : Bamboo , a kind of forest resources only less important than wood , is especially easy to mildew and discolor during outdoor service. In this work , TiO₂ sols were synthesized under low-temperature condition by sol-gel method. The crystalline TiO₂ film with a diameter of approximate 40 - 90 nm was coated on the bamboo at low temperature. The TiO₂ films were characterized by field emission scanning electron microscope(FESEM) , X-ray diffraction(XRD) and energy dispersive X-ray analysis(EDAX). The effect of temperature and coating times on film crystal forms and its anti-photodiscoloration properties were mainly investigated. The results showed that nano-TiO₂-modified bamboo in low temperature solution was mainly covered with nano TiO₂ film , which significantly improved the anti-photodiscoloration properties of bamboo , and confirmed the protective performance of TiO₂ films. The total color difference(ΔE) of the nano-TiO₂-modified bamboo , coated for three times at the temperature of 105 ℃ , was only one half of the control sample after 120 h acceleration weathering. This method was expected to become the new way of functional improvement on bamboo , and it had the reference meaning for the protection and improvement of wood and other biologic materials.

Key words : bamboo ; TiO₂ ; nano film ; anti-photodiscoloration

竹子生长周期短 , 可再生性强 , 在生产、使用过程中对环境友好 , 是仅次于木材的最重要森林资源。竹材外观清新自然 , 表面颜色素雅 , 在家具、装饰用材等领域具有广阔的应用前景。然而 , 竹材含有丰富的营养物质 , 容易产生腐朽、霉变(Liese *et al.* , 2003) , 并且容易吸收可见光和紫外线而导致变色甚至降解(Müller *et al.* , 2003 ; Pandey 2005) , 这些缺陷极大地限制了它的应用范围和效果 , 因此如何对竹材进行有效的防护 , 提高其抗光变色性能是一个重要的热点课题。目前 , 通过表面涂饰、热处理、化

学药剂浸注等传统物理化学手段对竹子也有一定的防护效果 , 但是至今没有一种方法能在不改变竹材本色的情况下 , 兼顾性能、成本及环境友好 3 个重要评价指标(Hill , 2006)。

近年来 , 纳米 TiO₂ 以其优异的光催化活性及其他物理化学特性 , 在材料、环境、能源等领域受到了广泛关注 , 研究方法不断得到创新。人们通过沉积法(Lee *et al.* , 2006 ; Evans *et al.* , 2006 ; Yamabi *et al.* , 2003 ; Yanagida *et al.* , 2005)、氧化法(武朋飞等 2005 ; Wu *et al.* , 2004 ; Bireh *et al.* , 2000)、粘结

收稿日期 : 2009 - 07 - 12。

基金项目 : “ 十一五 ” 国家科技支撑项目(2006BAD19B05) ; 国家自然科学基金(30871971) ; 国际竹藤网络中心基本科研业务费专项基金(1632008007)。

* 余雁为通讯作者。

法 (Zhang *et al.*, 2003)、溶胶-凝胶法 (Burda *et al.*, 2005; 王德宪, 1989) 等, 将 TiO₂ 薄膜成功地负载在玻璃、硅片等基底上, 研究结果对于促进纳米 TiO₂ 在材料功能性改良领域中的应用具有重要的理论指导意义, 纳米 TiO₂ 也因此逐渐被用来作户外用材料, 如墙体、玻璃等的防护剂, 同时也被应用于一些天然生物质材料 (Shimizu *et al.*, 1999; Daoud *et al.*, 2004), 如纺织纤维、木质材料等的功能性改良。宋焯等 (2009) 利用 TiO₂ 对竹材改性, 在竹材表面形成了连续的 TiO₂ 薄膜, 但所生成 TiO₂ 的晶体结构无法确定, 并且没有观察到纳米颗粒结构, 无法更好地发挥 TiO₂ 的特性。因此, 本文以竹材为研究对象, 探索低温条件下在竹材表面负载纳米 TiO₂ 薄膜的新工艺和方法, 以期在不明显改变竹材外观的前提下, 提高竹材表面的抗老化性能, 拓展竹材的使用范围, 提高其使用价值。研究结果将对于促进 TiO₂ 光催化剂在木材等天然生物质材料中的应用具有重要的理论和实践意义。

1 材料与方法

1.1 样品制备

竹块试样制备: 取尺寸为 20 mm × 50 mm × 5.8 mm, 颜色相近的竹材试样 120 个, 其中每个水平 12 个, 在去离子水中超声清洗 20 min, 在 105 °C 下烘至绝干。冷却后, 使用手提式分光光度计 (BYK-6834, 德国) 测量表面各颜色参数, 置于干燥器中备用。

TiO₂ 溶胶制备: 在室温下将钛酸丁酯、去离子水、无水乙醇、盐酸按一定的摩尔比量取后, 将去离子水与盐酸混合, 并充分搅拌。在搅拌过程中, 将钛酸丁酯与无水乙醇的混合液慢慢滴加到上述盐酸水溶液中。滴加完毕后继续搅拌, 获得半透明 TiO₂ 溶胶。

纳米 TiO₂ 颗粒在竹材表面的负载: 采用浸渍提拉法, 将竹块充分浸渍到 TiO₂ 溶胶中, 再以 3 cm·min⁻¹ 的速度进行缓慢提拉, 提拉后的竹块放置于培养皿中, 分别在 20、60、105 °C 下处理 6 h。重复上述过程, 分别获得 3 种温度下不同提拉次数 (1 次、2 次、3 次) 的改性竹块, 最后将改性竹块放于干燥器中。

1.2 表征

采用场发射环境分析扫描电镜 (FEI-XL30, 美国) 观察改性竹材表面的纳米 TiO₂ 薄膜形态, 并用 X 射线能谱仪 (EDMX) 进行微区元素分析; 用 X 射线衍射仪 (X'pert Pro, 荷兰) 对 TiO₂ 晶型进行确定。

1.3 老化试验

在人工加速光老化箱 (Alpha, 德国) 中模拟室外光照条件对改性试样和空白试样进行总计 120 h 的老化试验。辐照强度 42 W·m⁻², 箱体温度 40 °C, 黑标温度 53 °C, 相对湿度 65%。采用国际标准照明委员会 CIE1976 系统, 通过手提式分光光度计测量光老化 2、4、8、12、20、40、60、80、100 和 120 h 后各试样表面材色参数值 L* (亮度)、a* (红绿指数) 和 b* (黄蓝指数)。每个试样表面取 5 点, 测量记录平均值, 并计算光老化过程中各色差参数 ΔL*, Δa*, Δb*, ΔE。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 的物相分析及改性竹材表面成分确定

TiO₂ 有 3 种常见的晶型: 锐钛矿、金红石和板钛矿晶型。与金红石相比, 锐钛矿和板钛矿颗粒热稳定性较低, 在加热情况下可以使锐钛矿和板钛矿向金红石相转变。而锐钛矿 TiO₂ 则表现出更高的光催化活性, 这与他们的晶体结构、电子结构和表面状态有关 (刘春艳, 2007)。将制备的 TiO₂ 溶胶在 60 °C 旋转蒸发到粉末状, 并将一部分 TiO₂ 粉末在 105 °C 下处理 2 h, 由此获得温度条件为 60、105 °C 的 2 种 TiO₂ 粉末。然后用 X 射线衍射法测 TiO₂ 粉末的晶体结构, 结果如图 1 所示。从图中很清楚地看到锐钛矿的特征峰, 主峰值分别为 25.4°、38.0°、48.0°、54.7°、63.1°; 另外在 31° 处有一小而宽的峰, 表明有少量的板钛矿存在。从图中还可以看出, 105 °C 处理的 TiO₂ 粉末所得锐钛矿晶体的峰值要高于 60 °C 处理下的峰值, 因此在竹材改性处理时温度设为 105 °C 会比 60 °C 更好一些。由此可见, 在低温条件下, 利用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 具有良好的光催化性能, 可以将其应用于竹材的改性研究。

对 3 种温度处理后的改性试样表面成分进行能

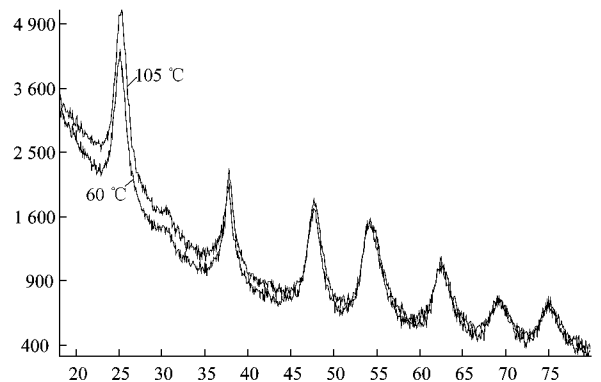


图 1 TiO₂ 溶胶样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of TiO₂ sol sample

谱分析。从图 2 的能谱分析图可见 ,薄膜成分全部由 C ,O ,Ti ,Pt 4 种元素组成。其中 C 是竹材本身的重要组成元素 ,Pt 来源于电镜制片前期真空镀膜仪的镀金程序 ,检测到的 Ti 元素来源于竹材表面的 TiO₂ 薄膜 ,O 元素则是 TiO₂ 薄膜和竹材基底的共同贡献。由此可见 ,本方法在竹材表面成功地负载了 TiO₂ 薄膜。

2.2 改性竹材表面形貌

经 TiO₂ 改性前后的竹材 ,在自然状态下观察 ,其自然本色基本没有发生改变(图 3)。为了进一步观察 TiO₂ 在竹材表面的负载情况及 TiO₂ 颗粒的径级 ,利用高分辨场发射环境扫描电镜(FESEM)观察了改性竹材表面的微观构造。图 4 为 105 °C 下、经 2 次负载的改性竹材电镜图片 ,可以看出在竹材表

面的导管、纤维、薄壁细胞等不同组织区域 ,均有 TiO₂ 颗粒薄膜生成 ,而且分布较为均匀 ;经测量 ,3 种不同处理温度(20 ,60 和 105 °C)下 ,均可在改性竹材表面生成径级在 40 ~ 90 nm 之间的纳米 TiO₂ 颗粒(图 5) ;另外 ,随着负载次数的增加 ,改性竹材表面 TiO₂ 颗粒的负载量有不断增大的趋势(图 6)。然而研究发现 ,采用传统的绝干称重法及高精度分析天平有时不能探测到改性竹材的增重 ,即改性前后竹材在绝干状态下的质量几乎没有变化 ,这说明处理后钛溶胶的增重率极小 ,几乎被处理过程抽提物的析出所抵消。本试验所获得的改性竹材 ,其表面均生成了锐钛矿纳米 TiO₂ 颗粒薄膜 ,且增重率极低 ,能在室温或低温下发挥光催化作用 ,将更加有利于竹材的防护。

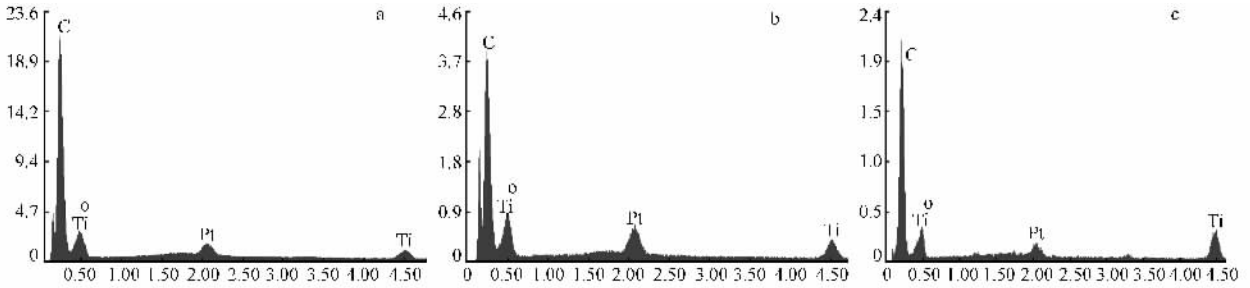


图 2 不同处理温度 20 °C (a) ,60 °C (b) ,105 °C (c)下改性竹材表面 TiO₂ 颗粒薄膜能谱

Fig. 2 The EDAX spectra of TiO₂ films at different temperatures 20 °C (a) ,60 °C (b) and 105 °C (c) on bamboo surface



图 3 空白试样及改性竹材

Fig. 3 The photos of control and nano-TiO₂-modified bamboo

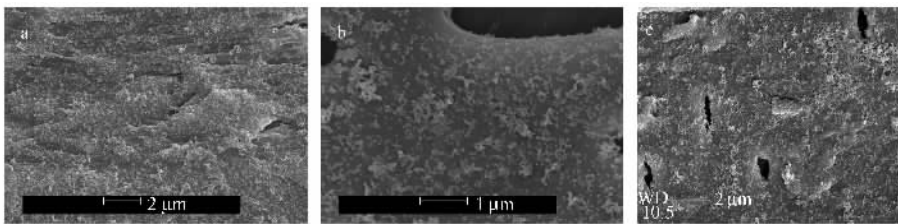


图 4 纳米 TiO₂ 颗粒在竹材表面不同组织纤维(a)、导管(b)、薄壁细胞(c)的 FESEM 照片

Fig. 4 The FESEM micrographs of nano TiO₂ at fiber(a) , catheter(b) , parenchyma cell (c) on modified bamboo surface

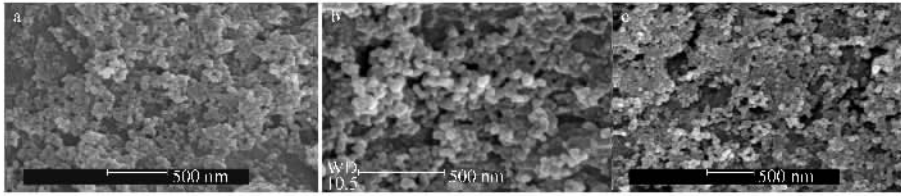


图 5 不同处理温度 20 °C (a) , 60 °C (b) , 105 °C (c) 下竹材表面纳米 TiO₂ 颗粒的 FESEM 照片

Fig. 5 The FESEM micrographs of nano TiO₂ on modified bamboo surface treated at different temperatures 20 °C (a) , 60 °C (b) , 105 °C (c)

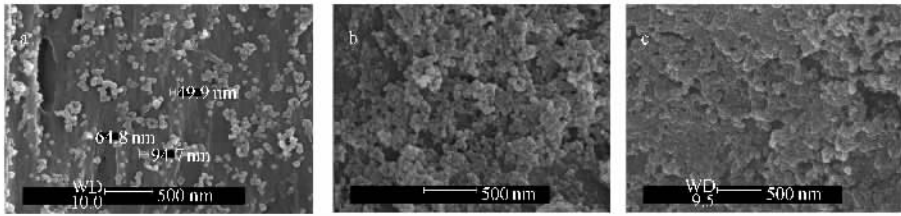


图 6 负载不同次数 1 次 (a) 、2 次 (b) 、3 次 (c) 后竹材表面的纳米 TiO₂ 颗粒的 FESEM 照片

Fig. 6 The FESEM micrographs of nano TiO₂ on modified bamboo coated with once (a) , twice (b) , three times (c)

2.3 改性竹材的抗光变色性能

对竹材进行抗光变色试验, 3 种温度 (20 , 60 , 105 °C) 下, 经 3 次负载后的试样及空白试样, 在光照 2 , 4 , 8 , 12 , 20 , 40 , 60 , 80 , 100 , 120 h 后各色差 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 和总色差 ΔE 变化趋势如图 7 所示, 改性试样光老化颜色变化以改性试样老化前的颜色为初始基准。由图 7 可知, 经过人工加速光老化试验, 空白试样明度 L^* 减小, 红绿指数 a^* 和黄蓝指数

b^* 增大, 表明紫外线和可见光照射使得空白试样表面亮度降低, 红和黄颜色加深, 变化趋势非常明显。改性试样表面颜色光稳定性则显著增强, 这是因为, 竹材表面的 TiO₂ 对紫外线有强烈的吸收作用, 容易受激产生光生电子 - 空穴对并重新复合, 使光能以热能或其他形式散发掉, 对竹材的表面颜色起到防护作用。3 种处理温度 (20 , 60 , 105 °C) 中, 105 °C 处理的改性竹材效果最好。

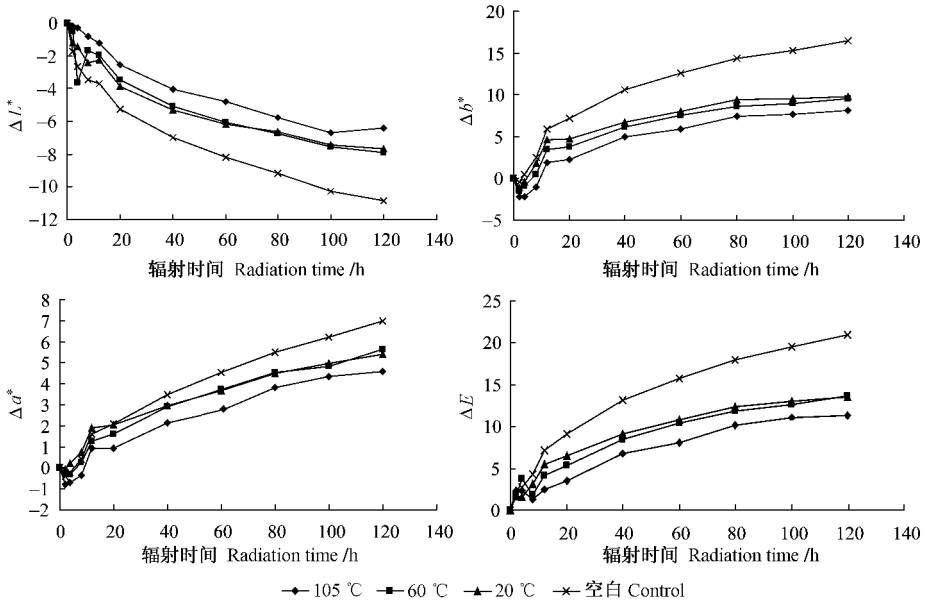


图 7 不同温度下 (20 , 60 , 105 °C) 纳米 TiO₂ 改性试样与空白试样在光老化过程中颜色变化

Fig. 7 Color changes of the nano-TiO₂-modified at different temperatures (20 , 60 , 105 °C) and control samples during accelerated light weathering

另外,105 °C 温度下,分别经 1 次、2 次、3 次负载的改性竹材及空白试样经光老化试验后,各色差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 和总色差 ΔE 变化趋势如图 8 所示。由图可知,同一温度下、不同的负载次数对改性竹材的抗光变色性能影响显著,随着负载次数的增多,改性竹材的抗光变色性能有所提高,经 3 次负载的改性竹材抗光变色能力最强。

光老化试验的结果表明,在 105 °C 下、经 3 次负

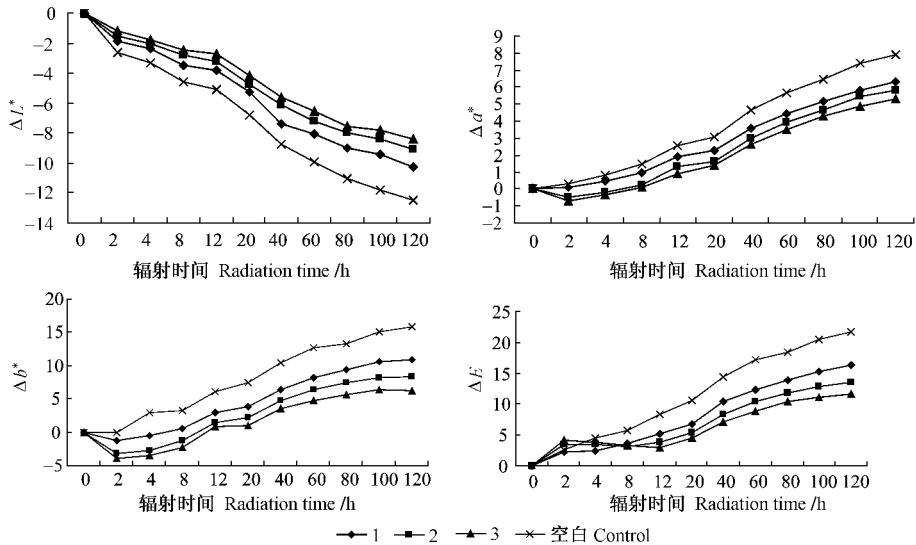


图 8 不同负载次数(1 次、2 次、3 次)纳米 TiO_2 改性试样与空白试样在光老化过程中颜色变化

Fig. 8 Color changes of the nano- TiO_2 -modified at different coating times (once, twice, three times) and control samples during accelerated light weathering

3 结论

1) 在低温条件下,利用溶胶-凝胶法生成了锐钛矿 TiO_2 ,并完成了竹材的纳米 TiO_2 改性,改性后竹材表面负载了径级在 40 ~ 90 nm 之间的 TiO_2 颗粒薄膜,其中 TiO_2 颗粒的量随负载次数的增加而增多,但增重率极低。

2) 改性竹材保持了竹材的本色,并且提高了抗光变色性能,其中经 105 °C 处理、3 次负载后的改性竹材效果最好,在经过 120 h 的加速老化后,改性竹材的总色差为 11,空白试样的总色差为 22,其抗光变色性能大约是空白试样的 2 倍。

3) 竹材的纳米 TiO_2 改性,有效提高了竹材的抗光变色性能,且成本低,有望在木材等林业生物质材料中加以推广利用,但最优的改性工艺还有待于进一步探讨、验证。

参 考 文 献

刘春艳. 2007. 纳米光催化及光催化环境净化材料. 北京: 化学工业出版社.

载的改性竹材,抗光变色能力最强,在经过 120 h 的加速老化后,改性竹材的总色差为 11,空白试样的总色差为 22,抗光变色能力提高了 1 倍。可见,温度和负载次数是影响改性竹材的抗光变色能力的 2 个重要因素,本试验初步揭示了改性竹材抗光变色性能随处理温度、负载次数的变化趋势,但最佳的改性工艺还有待于进一步探讨、验证。

宋 焯,吴义强,余 雁. 2009. 二氧化钛对竹材颜色稳定性和防霉性能的影响. 竹子研究汇刊, 28(1): 30-34.

王德宪. 1989. 溶胶-凝胶法的化学原理简述. 玻璃, 25(1): 35-38.

武鹏飞,李谋成,沈嘉年,等. 2005. 阳极氧化二氧化钛薄膜的光电化学防腐特性. 中国腐蚀与防护学报, 25(1): 53-55.

Bireh J R, Burleigh T D. 2000. Oxides formed on titanium by polishing, etching, anodizing, or thermal oxidizing. Corrosion, 56(12): 1233-1241.

Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. 2005. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. Chem Rev, 105(4): 1025-1102.

Daoud W A, Xin J H. 2004. Low temperatures sol-gel processed photocatalytic titania coating. Sol-Gel Sci Tech, 29(1): 25-29.

Evans P, Pemble M E, Sheel D W. 2006. Precursor-directed control of crystalline type in atmospheric pressure CVD growth of TiO_2 on stainless steel. Chem Mater, 18(24): 5750-5755.

Hill C A S. 2006. Wood Modification: Chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons, Ltd.

Lee S Y, Park J, Joo H. 2006. Visible light-sensitized photocatalyst immobilized on beads by CVD in a fluidizing bed. Sol Energy Mater Sol Cells, 90(13): 1905-1914.

Liese W, Kumar S. 2003. Bamboo preservation compendium. Published by CIBART, ABS, INBAR, 41-46.

- Müller U , Rätzsch M , Schwanninger M , *et al.* 2003. Yellowing and IR-changes of spruce wood as a result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry Photobiology* , 69 : 97 – 105.
- Pandey K K. 2005. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability* , 90 : 9 – 20.
- Shimizu K , Imai H , Hirashima H , *et al.* 1999. Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions. *Thin Solid Films* , 351(1/2) : 220 – 224.
- Wu J , Zhang T. 2004. Photodegradation of rhodamine in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. *J Photochem Photobiol A-Chem* , 162(1) : 171 – 177.
- Yamabi S , Imai H. 2003. Synthesis of rutile and anatase films with high surface areas in aqueous solutions containing urea. *Thin Solid Films* , 434(1/2) : 86 – 93.
- Yanagida S , Nakajima A , Kameshima Y , *et al.* 2005. Preparation of a crack-free rough titania coating on stainless steel mesh by electrophoretic deposition. *Mater Res Bull* , 40(8) : 1335 – 1344.
- Zhang D S , Yoshida T , Minoura H. 2003. Low-temperature fabrication of efficient *Porous titania* photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface. *Adv Mater* , 15(10) : 814 – 817.

(责任编辑 石红青)