

木材仿生矿化的研究现状与展望

杜浩佳^{1,2}, 刘强强^{1,2}, 吕文华^{1,2*}

(1. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091; 2. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘要:生物矿化是指由生物体通过生物大分子调控生成无机矿物的过程,生物成因矿物具有有序排列和优异性能,是宏观性能和微观结构的有机统一,它为木材仿生功能性改良提供了新的思路和途径。综述了木材天然矿物成分的种类、分布、矿化机理,以及仿生木质复合材料如趋磁性木材、超疏水木材、仿生硅化木材等的最新研究进展,建议加强木材生物矿化机理、生物矿化工艺和仿生矿化功能等研究,实现木材的高效高值利用。

关键词:木材;生物矿化;矿物种类及分布;矿化机理;仿生矿化;新型仿生木材

中图分类号:S781.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2021)05-0197-05

Research Progress and Prospect of Biomimetic Mineralization of Wood

DU Hao-jia^{1,2}, LIU Qiang-qiang^{1,2}, LÜ Wen-hua^{1,2*}

(1. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Biomineralization is a process in which inorganic minerals are formed by organisms through the regulation of biomacromolecules. Biominerals and biogenetic minerals often have ordered arrangements and excellent properties. It unifies the macroscopic properties and microstructures organically, and provides new ideas and ways for the bionic functional improvement of wood. This article reviewed the types, distribution, mineralization process and mechanism of wood biomineralization, as well as the latest research progress of biomimetic wood composite materials, such as magnetotactic wood, superhydrophobic wood, and biomimetic silicified wood. It was suggested to strengthen the research on biomineralization mechanism, biomimetic mineral, bionic technology and bionic function of wood, to construct wood biomimetic mineralization model, to explore wood function and application, and to realize high-efficiency and high-value utilization of plantation soft wood.

Key words: wood; biomineralization; mineral type and distribution; mineralization mechanism; biomimetic mineralization; new bionic wood

在漫长的演变过程中,自然界的生命体结构和功能趋于完美,微观结构和宏观性能得到有机统一。在不断认识、了解自然界生物矿化的过程中,人们发现许多生物具有独特的结构功能特性:如荷叶的表面滴水不沾^[1]、贝壳的层级结构轻质高强^[2]、穿山甲的鳞片十分耐磨^[3-4]等。自1988年生物矿化概念的引进,中国的生物矿化和仿生材料的研究开始逐

渐形成规模^[5]。木材是一种可再生生物工程材料,木材中沉积的二氧化硅、草酸钙、碳酸钙等无机晶体,排列有序,结构优异,可有效增强木材的物理力学强度等性能^[6]。近年来,模仿独特的生物结构,先后制备了超疏水木材^[7]、趋磁性木材^[8]、木陶瓷^[9]、木海绵^[10]和仿生硅化木^[11]等新型木材仿生功能材料,赋予了木材疏水、吸油、耐热等特性,拓展了木材

收稿日期:2020-09-04 修回日期:2020-11-20

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2018SZ013)。

作者简介:杜浩佳。研究方向:木材改性。E-mail:277639539@qq.com

* 通信作者:吕文华,博士,副研究员,硕士生导师。研究方向:木材改性。E-mail:lwylily@caf.ac.cn

在污水处理、海水淡化、电子器件等领域的应用。对木材进行仿生矿化及功能化研究,制备性能优良的智能型功能化新型木材,对可再生木材的高值化利用意义重大。

1 木材中的矿物种类及分布

木材中无机元素的种类和含量因树种而异,同一树种也会因不同生长时间、高度、轴径向、年轮、早晚材和心边材而有所不同。木材中的矿物种类多种多样,包含碱金属元素、碱土金属元素、卤素和铝、锰、钡等元素,以硅石、草酸钙结晶和碳酸钙晶体为主。有学者在金虎尾科的次生木质部中发现了硅粒^[12]。还有学者分析了月桂属(*Laurus*)植物 750 多种木材^[13],其中约有 400 多种木材含有无机晶体颗粒,其中 140 种含有硅的晶体。在很多木材的轴向薄壁组织分室细胞里均沉积着大量菱形草酸钙结晶或碳酸钙结晶^[14]。大量的矿物质分布在木材的树冠、树干、树根,受木材的种类、立地条件、土壤类型的影响,这些矿物质的种类、形态和含量也不同。徐国祺^[15]利用 X 射线电子能谱仪分析表明,山柚木木材中的硅元素和柠檬桉木材中的钙元素均随树干高度增加而减少,从边材到心材逐渐增加,其中钙元素在柠檬桉心边材处有一峰值。杨燕等^[14]采用重量法分析发现,柠檬桉木材中的灰分和二氧化硅含量随树干高度增加而降低,从边材部位向心材部位逐渐减少。随着树干高度的增加,木材中多数矿物质的含量自树基向树梢逐渐减少。径向分布则较为复杂,有专家研究发现矿物元素在树木心边材中的变化主要分为以下 3 种类型^[16]:自心材向边材矿物元素逐渐增加,自心材向边材矿物元素逐渐减少,在心边材交界处出现峰值。

2 木材生物矿化机理

生物矿化是生物在特定部位和一定物理化学条件下形成生物矿物质的过程,即生物体通过有机物质的控制或影响,引导无机矿物定向结晶,将溶液离子转变成坚韧的具有特殊多级组装结构的固相矿物的过程^[5]。甘庆森^[17]发现喜树细胞在吸收硅的过程中,硅首先以氧化态形式与木材有机质结合,通过与木材产生新的 Si-O-C 含氧基团,最终形成生物 SiO₂,为木材传统改性技术向木材生物改良提供了依据。王荔军等^[18]研究指出, Si 在植物体内以水溶性的单硅酸分子形式 Si(OH)₄ 存在,其亲水羟基与各种亲水组分通过分子间弱作用力形成了 SiO-OH 单元,再在木材中水解形成无机物形态的二氧化硅胶(SiO₂ · nH₂O),即硅在植物体内的形态演变过

程为:土壤中的硅酸盐→单硅酸 Si(OH)₄→无定形硅胶 SiO₂ · nH₂O。王爱华等^[19]研究表明,硅的主要沉积部位是植物上部外表皮,无定形 SiO₂ 在高等植物体内的沉积主要发生在细胞壁、导管和细胞间隙内;pH 值、膜渗透性、传输速率、离子浓度或细胞壁的有机聚合物组成等都可能影响硅在植物体内的沉积。生物矿化作为活体木材生命过程的一部分,是复杂、系统的动态过程;木材生物成因矿物的形成机制和功能作用,仍需多学科融合进行系统研究加以解析。

3 木材仿生矿化

硅化木是木材经历天然矿化过程后形成的,是深埋地下的木材在特殊的地质环境下, SiO₂ 等无机矿物进入木材后最终形成的化石^[20]。受此启发,学者们将硅化物等无机物前驱体通过物理、化学等方法浸入并沉积在木材细胞腔甚至细胞壁中,有效提升了木材的强度和尺寸稳定性,赋予了木材耐腐、阻燃、防水等性能,但硅化改性木材存在脆性大、成本高、制备工艺复杂等问题^[12,21-22]。木材硅化改性剂种类可概分为:无机硅改性剂、有机硅改性剂和无机/有机杂化的复合硅改性剂。木材硅化改性的主要方法有直接浸渍法^[23]、双剂浸渍法^[24]和溶胶-凝胶法^[12]等。时尽书等^[25]以脲醛树脂和纳米 SiO₂ 为主要改性剂,并与 γ-氨丙基三乙氧基硅烷及硼磷化合物复配,通过真空-加压浸渍,使杨木处理材绝干增重率达到 90% 以上,木材的力学强度、抗吸水性和阻燃性等性能都显著提升。周平等^[24]将毛白杨木材先后浸渍水玻璃和硫酸铝溶液,在木材微纤维间隙和管胞(或纤维)的胞腔中生成硫酸铝沉淀得到毛白杨无机复合木材,提高了木材的力学性能、尺寸稳定性和阻燃性。石媛等^[26]直接将廉价易得的硅石粉进行液态活化,有效降低了木材硅化改性剂成本,且改性效果优于硅溶胶。陈世尧等^[11]基于仿生矿化原理,利用壳聚糖的静电吸附作用与 SiO₂ 粒子接枝,通过层层自组装在细胞壁上形成了有机-无机杂化结构,从而实现了木材的仿生矿化。传统的硅化改性一般侧重于简单填充,而生物矿化可以引导无机物在植物体内定向结晶,生成有序排列、结构优异的复合木材。系统研究木材中天然矿物的矿化机理,对于在温和条件下仿生制备高性能的硅化改性木具有重要的理论指导意义。

4 新型仿生木材

4.1 仿生超疏水木材

在自然界中,荷叶、水黾的腿^[27]是具有超疏水

效应的典型结构。模拟荷叶表面的微结构,在木材表面构建微纳米二级粗糙结构,可有效隔离木材与水分接触,改善木材的吸水性和吸湿膨胀等问题。超疏水木材表面的构建主要有2种方式^[7],一种是在木材低表面能基底上形成纳米粗糙结构,另一种是在微纳米粗糙结构表面上修饰低表面能物质;目前常用方法有溶胶-凝胶法^[28]、水热法^[29]、气相沉积法^[30]、自组合法^[31]等。由于超疏水木材在实际应用中不可避免地受到外界因素影响,会导致其超疏水性能降低甚至丧失,因此提高木材表面超疏水涂层的机械稳定性和耐久性是目前研究的热点。屠坤坤等^[32]采用溶胶-凝胶法,先在木材表面构建环氧树脂底层,再负载氟硅烷 FAS 和纳米 SiO_2 粒子,构建了具有可控微/纳米结构的 SiO_2 /环氧树脂/FAS 复合超疏水薄膜,极大提高了木材超疏水涂层的附着效果及机械稳定性。王爽^[33]通过引入环氧树脂作为粘结剂提高涂层的机械稳定性,采用纳米 SiO_2 提供粗糙度,利用全氟辛基三乙氧基硅烷 PTES 的低表面能降低基材的水粘附性,制备出一种可应用于木质基材的高强耐候超疏水涂料。H. Guo *et al*^[34]基于“猪笼草效应”仿生原理,通过调控 ZnO 晶体在木材表面的成核与生长,形成形态可控的 ZnO 纳米棒阵列,构建纳米级粗糙结构;利用氟化有机硅烷修饰 ZnO 纳米棒获得超疏水性能,再将全氟润滑油注入木材表面微纳米结构中,创制出可以排斥任意液体(水、乙二醇、十六烷等)的疏水又疏油的超疏液木材,且抗压稳定性好,能够瞬间自我修复。超疏水木材在防污、防霜、古建筑保护、户外用材等方面具有良好的应用前景,但目前仍处于试验研制阶段,疏水材料昂贵,制备工艺复杂,改性木材的机械稳定性差等问题,制约着超疏水木材的实际应用。

4.2 仿生趋磁性木材

木材具有良好的视觉、触觉、听觉、环境响应和人体生物调节等特性,能利用自身干缩湿胀等特性调温调湿、调节磁力、减少辐射,具备其他材料无法比拟的微环境学特性,使其在营建温馨舒适的人居环境和促进人体身心健康方面独具优势。构筑磁性木材的传统方法主要有浸渍法、粉体法和涂布法,这些方法主要利用物理沉淀作用或表面活性剂的吸附作用,使铁磁流体材料填充于细胞腔内或吸附在木材表面,物理沉积对原材料利用率低,表面活性剂则对适用环境要求高^[35]。受候鸟千里迁徙和海龟万里洄游等特性启发,王汉伟等^[36]采用低温溶剂热法,以天冬氨酸作为趋磁性材料锰铁氧体(MnFe_2O_4)的生物分子诱导剂,制备出了具有良好微波吸收性能的趋磁性木材。V. Merk *et al*^[37]以

铁盐为前驱体,基于木材独特结构,通过共沉淀法制备了各向异性的磁性木材,为制备特异磁功能材料提供了新思路。李坚等^[38]通过水热法将木材与磁性纳米粒子 CoFe_2O_4 复合,再修饰低表面能硅烷,制备了超疏水且抗紫外的趋磁性多功能木材,并基于其表面形貌、晶体类型和磁性能等,优化了温度、时间和反应物浓度等工艺参数。姚秋芳等^[39]利用化学共沉淀法将木材浸渍于含 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的混合溶液中,在木材表面上附着磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒使其磁化,再修饰十七氟癸基三甲氧基硅烷 FAS-17 获得超疏水性,拓展了磁化木材的应用范围。探寻简单、高效的磁化木材制备工艺,拓展木材特异功能,是仿生矿化制备趋磁性木材的研究重点。

4.3 仿生智能化木材

木材是天然可再生的生物质材料,具有良好的结构和功能特性,木材的纤维素、半纤维素和木质素构成了木材精妙的多孔壁层构造,同时提供了许多活性基团,为制备木材仿生智能材料奠定了优良基础^[40]。J. Tan *et al*^[41]首先用羧甲基纤维素 CMC 直接还原氯金酸 HAuCl_4 来合成金纳米颗粒 AuNPs,然后用半胱胺盐酸盐 CA 与 CMC 静电复合物通过配体交换修饰 AuNPs,得到了具有明显可逆 pH 响应行为的 Au-CA/CMC 分散体系,制备了 pH 智能响应木质功能材料,可作为金属纳米颗粒的还原剂和响应稳定剂。在木材表面原位涂覆锐钛矿二氧化钛 TiO_2 微粒,可在可见光驱动下降解甲醛和苯酚气体^[42];将磷钼酸包裹入壳聚糖/聚乙烯基吡咯烷酮混合物中固定在木材表面,在可见光照射下具有良好的光响应性能,可应用于传感器、智能家居、太阳能转换等领域^[43]。L. K. Gao *et al*^[44]基于十八烷基三氯硅烷 OTS 改性的 TiO_2 薄膜通过低温水热法可逆地控制木材表面在超亲水性和超疏水性之间的润湿性。在紫外线照射下,木材表面变得超亲水,水接触角约为 0° 。但在黑暗中放置时,可获得接触角约为 152° 的超疏水木材表面。Y. Y. Li *et al*^[45]通过将负载在 3-氨丙基三乙氧基硅烷 AEPT 上的温敏变色材料 TM 接枝到聚乙烯醇溶液中来制备复合改性膜,并将此复合膜锚定在木材表面,得到了智能响应的温变木材。Z. X. Wang *et al*^[46]、F. He *et al*^[47]对蛋白吸附-单宁酸固化的疏水膜表面进行超亲水化改性,得到了单宁酸-3-氨丙基三乙氧基硅烷涂层,经三价铁离子处理后,涂层光吸收特性良好,可将光能有效转化为热能,且具有很好的普适性,有望作为一种新型光热材料用于太阳能海水淡化领域。木质仿生智能响应材料的研究才刚刚起步,大多研究还处于实验室阶段,还需要大量的

研究去实现产业化生产。

5 展望

木材是一种天然可再生的有机复合材料,结构层次分明,构造复杂有序,优良的结构组成特性为木材功能化、智能化的仿生制备提供了良好基础。通过仿生矿化改性,制备出高性能、多功能的仿生矿化木基复合材料,对木材的高效高值利用具有重大的理论和现实意义。目前,超疏水木材、趋磁性木材等仿生木材仍处于实验研制阶段,需要加强以下几方面研究:1)研究木材生物矿化机理:结合材料化学、结构生物学和生物控制论等相关学科,系统研究木材的生物矿化机理和组装方式,指导仿生功能木材的制备。2)研发生物矿化工艺:生物成因矿物是在温和的生理条件下(室温、常压、近中性水溶液)形成的,避免了传统人工合成方法的高温、高压和强酸强碱催化等苛刻的合成条件,解析木材生物成因矿物的形成机制,研发低能耗的生态的木材仿生矿化工艺。3)拓展仿生矿化功能:充分利用木材的多尺度分层结构,通过仿生设计,使无机、金属等矿物元素与木材的有机组分和多孔壁层构造完美融合,赋予木材光、磁、智能响应、自修复等功能,拓展木材在海水淡化、污水处理、能源转换等领域的应用。

参考文献:

- [1] KAMAT S, SU X, BALLARINI R, *et al.* Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*[J]. *Nature*, 2000, 405(6790): 1036-1040.
- [2] WANG Y, WANG L, WANG S, *et al.* From natural lotus leaf to highly hard-flexible diamond-like carbon surface with superhydrophobic and good tribological performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2258-2264.
- [3] TONG J, REN L Q, CHEN B C. Chemical constitution and abrasive wear behaviour of pangolin scales[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, 14(20): 1468-1470.
- [4] TONG J, LYU T, MA Y, *et al.* Two-body abrasive wear of the surfaces of pangolin scales[J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2007, 4(2): 77-84.
- [5] 李坚, 邱坚. 生物矿化原理与木材纳米结构复合材料[J]. *林业科学*, 2005, 41(1): 189-193.
LI J, QIU J. Principium of biomineralization and wood nano-structure composites [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2005, 41(1): 189-193. (in Chinese)
- [6] 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, 2.
- [7] 王小青, 孟军旺, 程志泳, 等. 木材耐久性超疏水表面构建研究进展[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(3): 13-20.
WANG X Q, MENG J W, CHENG Z Y, *et al.* Research progress of durable superhydrophobic wood surface[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020, 5(3): 13-20. (in Chinese)
- [8] OKA H, HOIO A, SEKI K, *et al.* Wood construction and magnetic characteristics of impregnated type magnetic wood[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2002, 239(1/3): 617-619.
- [9] ZOLLFRANK C, KLDADNY R, SIEBER H, *et al.* Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(2): 479-487.
- [10] GUAN H, CHENG Z, WANG X. Highly compressible wood sponges with a spring-like lamellar structure as effective and reusable oil absorbents[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10365-10373.
- [11] 陈世尧, 袁光明, 杨涛, 等. 壳聚糖-SiO₂ 仿生物矿化协同改性尾巨桉木材[J]. *材料导报*, 2020, 34(10): 10182-10186.
CHEN S Y, YUAN G M, YANG T, *et al.* Synergistic modification of eucalyptus urophylla wood by chitosan-SiO₂ biomimetic mineralization[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(10): 10182-10186. (in Chinese)
- [12] SAKA S, SASAKI M, TANAHASHI M. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing: I. Wood-inorganic composites with porous structure[J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1992, 38: 1043-1049.
- [13] RICHTER H G. Occurrence, morphology and taxonomic implications of crystalline and siliceous inclusions in the secondary xylem of the lauraceae and related families[J]. *Wood Science & Technology*, 1980, 14(1): 35-44.
- [14] 杨燕, 邱坚, 欧志翔, 等. 柠檬桉木材中二氧化硅的分布和含量的测定[J]. *林业科技开发*, 2006(1): 24-27.
- [15] 徐国祺. 木材中生物矿物分布特性的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
- [16] OKADA N, KATAYAMA Y, NOBUCHI T, *et al.* Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1993, 39(10): 1119-1127.
- [17] 甘庆森. 木材生物矿化界面结构分析[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
- [18] 王荔军, 李敏, 李铁津, 等. 植物体内的纳米结构 SiO₂ [J]. *科学通报*, 2001, 46(8): 625-632.
- [19] 王爱华, 彭镇华, 孙启祥. 生物矿化与植物体内的生物硅化[J]. *东北林业大学学报*, 2008, 36(5): 63-66.
WANG A H, PENG Z H, SUN Q X. Biomineralization and biosilicification in plants[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2008, 36(5): 63-66. (in Chinese)
- [20] 黄正峰, 奚三彩, 孙国平, 等. 古木硅化处理对其物化性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(4): 526-529, 534.
HUANG Z F, XI S C, SUN G P, *et al.* Influence of silicification treatment on physical and chemical properties of ancient wood[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2016, 34(4): 526-529, 534. (in Chinese)
- [21] 薛夏, 季必超, 汪佑宏, 等. 纳米二氧化硅及酚醛树脂对粉藤材主要物理性质的影响[J]. *西北林学院学报*, 2018, 33(6): 254-257, 272.
XUAN X, JI B C, WANG Y H, *et al.* Effects of nano silica and phenolic resin on main physical properties of *Calamus* sp. [J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2018, 33(6):

- 254-257, 272. (in Chinese)
- [22] FURUNO T, UEHARA T, JODAI S. Combinations of wood and silicate. 1. Impregnation by water glass and applications of aluminium sulfate and calcium chloride as reactants[J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1991, 37(5): 462-472.
- [23] 张涛, 于建芳, 王哲, 等. 茶多酚浸渍马尾松的改性研究[J]. *西北林学院学报*, 2020, 35(4): 191-196.
- ZHANG T, YU J F, WANG Z, *et al.* Modification of *Pinus massoniana* timber infused with tea polyphenols[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2020, 35(4): 191-196. (in Chinese)
- [24] 周平, 张志毅, 梁树平. 毛白杨无机复合木材研究[J]. *北京林业大学学报*, 2000, 22(6): 39-42.
- ZHOU P, ZHANG Z Y, LIANG S P. Combination of *Populus tomentosa* wood and inorganic substances[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2000, 22(6): 39-42. (in Chinese)
- [25] 时尽书, 李建章, 周文瑞, 等. 脲醛树脂与纳米二氧化硅复合改善木材性能的研究[J]. *北京林业大学学报*, 2006, 8(2): 123-128.
- SHI J S, LI J Z, ZHOU W R, *et al.* Improvement of wood properties by urea-formaldehyde resin and nano-SiO₂ [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2006, 8(2): 123-128. (in Chinese)
- [26] 石媛, 吕文华, 刘强强. 木材硅石改性剂的制备工艺[J]. *东北林业大学学报*, 2020, 48(2): 104-108.
- SHI Y, LÜ W H, LIU Q Q. Preparation technology of wood silica modifier[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2020, 48(2): 104-108. (in Chinese)
- [27] GAO X, JIANG L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [28] LU Y, XIAO S, GAO R, *et al.* Improved weathering performance and wettability of wood protected by CeO₂ coating deposited onto the surface[J]. *Holzforschung*, 2013, 68(3): 345-351.
- [29] WANG S, WANG C, LIU C, *et al.* Fabrication of superhydrophobic spherical-like α -FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2012, 403: 29-34.
- [30] 田根林, 余雁, 王戈, 等. 竹材表面超疏水改性的初步研究[J]. *北京林业大学学报*, 2010, 32(3): 166-169.
- TIAN G L, YU Y, WANG G, *et al.* Preliminary study on superhydrophobic modification of bamboo. [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2010, 32(3): 166-169. (in Chinese)
- [31] 杨阳, 张爱文, 陈志鹏, 等. 竹材表面 ZnO 超疏水涂层的制备及表征[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(3): 46-51.
- YANG Y, ZHANG A W, CHEN Z P, *et al.* Preparation and characteristics of super-hydrophobic layer of ZnO nanoparticles on bamboo surface[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(3): 46-51. (in Chinese)
- [32] 屠坤坤, 孔丽琢, 王小青. 木材表面 SiO₂/环氧树脂/氟硅烷复合超疏水膜的构建[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2017, 41(6): 158-162.
- TU K K, KONG L Z, WANG X Q. Fabrication of superhydrophobic SiO₂/epoxy resin/fluorinated alkylsilane nanocomposite coatings on wood surfaces[J]. *Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition*, 2017, 41(6): 158-162. (in Chinese)
- [33] 王爽. 高强耐候木材超疏水涂层仿生构筑与调控[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.
- [34] GUO H, FUCHS P, CASDORFF K, *et al.* Bio-inspired superhydrophobic and omniphobic wood surfaces[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(1): 1600289.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] MERK V, CHANANA M, GIERLINGER N, *et al.* Hybrid wood materials with magnetic anisotropy dictated by the hierarchical cell structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9760-9767.
- [38] 李坚, 甘文涛. 趋磁性木材的制备与多功能化修饰[J]. *森林与环境学报*, 2017, 37(3): 257-265.
- [39] 姚秋芳, 陈逸鹏, 钱特蒙, 等. 木材仿生趋磁性及其超疏水性能[J]. *科技导报*, 2016, 34(19): 46-49.
- [40] 王成毓, 杨照林, 王鑫, 等. 木材功能化研究新进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(3): 10-18.
- WANG C M, YANG Z L, WANG X, *et al.* New research progress of functional wood[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(3): 10-18. (in Chinese)
- [41] TAN J, LIU R, WANG W, *et al.* Controllable aggregation and reversible pH sensitivity of AuNPs regulated by carboxymethyl cellulose[J]. *Langmuir*, 2010, 26(3): 2093-2098.
- [42] GAO L, ZHAN X, LU Y, *et al.* PH-dependent structure and wettability of TiO₂-based wood surface[J]. *Materials Letters*, 2015, 142(mar. 1): 217-220.
- [43] GAO L K, GAN W T, XIAO S L, *et al.* A robust superhydrophobic antibacterial Ag-TiO₂ composite film immobilized on wood substrate for photodegradation of phenol under visible-light illumination[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2170-2179.
- [44] GAO L K, LU Y, CAO J, *et al.* Reversible photocontrol of wood-surface wettability between superhydrophilicity and superhydrophobicity based on a TiO₂ film[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2015, 35(5): 365-373.
- [45] LI Y Y, LI J. Fabrication of reversible thermoresponsive thin films on wood surfaces with hydrophobic performance[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2018.
- [46] WANG Z X, LI Y X, *et al.* One-step transformation of highly hydrophobic membranes into superhydrophilic and underwater superoleophobic ones for high-efficiency separation of oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 119: 15-22.
- [47] HE F, HAN M, WANG Z X, *et al.* A simple, mild and versatile method for preparation of photothermal woods toward highly efficient solar steam generation[J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104650.