北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

桉木表面构建层状双氢氧化物仿紫光檀颜色

穆雨晴 何林韩 王浏浏 罗玉芬 陈瑶 高建民

Construction and characterization of layered double hydroxides on eucalyptus wood surface to imitate violet sandalwood color

Mu Yuqing, He Linhan, Wang Liuliu, Luo Yufen, Chen Yao, Gao Jianmin

引用本文:
穆雨晴, 何林韩, 王浏浏, 罗玉芬, 陈瑶, 高建民. 桉木表面构建层状双氢氧化物仿紫光檀颜色[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(5):126–135. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240028
Mu Yuqing, He Linhan, Wang Liuliu, Luo Yufen, Chen Yao, Gao Jianmin. Construction and characterization of layered double hydroxides on eucalyptus wood surface to imitate violet sandalwood color[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(5):126–135. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240028

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240028

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

巴里黄檀心材色素为染料桉木单板仿珍染色工艺与着色机制

Dyeing process and mechanism of eucalyptus veneer with *Dalbergia bariensis* heartwood pigment as dye

北京林业大学学报, 2020, 42(3): 151–159. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20190270

TiO_2/PDMS增强表面热改性木材耐老化性的协同效应

Synergistic effect of TiO_2 and PDMS on improving anti–weathering properties of surface thermally–modified wood

北京林业大学学报, 2018, 40(4): 109–116. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180053

熏蒸处理对落叶松木材颜色和力学强度的影响

Effects of fumigation treatment on wood color and mechanical strength of *Larix gmelinii*

北京林业大学学报, 2017, 39(2): 100–107. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20160317

樟树叶提取物对木材霉菌的防治效果及防霉机理研究

Control efficiency and action mechanisms of camphor leaf extractives on mold resistance of wood

北京林业大学学报, 2017, 39(1): 99–106. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20160255

基于可见光–近红外图像的幼龄檀香全磷含量诊断

Diagnosis of total phosphorus content in young sandalwood based on visible light and near infrared images

北京林业大学学报, 2019, 41(2): 88–96. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180214

紫叶紫薇呈色生理及光合特性研究

Leaf color characteristics and photosynthetic characteristics of purple–leafed *Lagerstroemia indica* 'Ebony Ember'

北京林业大学学报, 2017, 39(12): 93–101. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20170238

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240028

桉木表面构建层状双氢氧化物仿紫光檀颜色

穆雨晴[1]　何林韩[1,2]　王浏浏[2]　罗玉芬[2]　陈　瑶[1]　高建民[1]
（1. 北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083；2. 广西壮族自治区林业科学研究院，广西 南宁 530002）

摘要:【目的】针对人工林速生桉木材色较浅、表面色调单一的问题，以层状双金属氢氧化物（LDHs）对其进行材色调控，仿制名贵木材紫光檀的黑棕色效果。**【方法】**将与木材高度亲和的钴基金属有机框架（Co-MOF）作为模板和前驱体，利用 $MnCl_2$ 在木材表面发生水解反应，在桉木单板表面制备钴锰层状双金属氢氧化物（CoMn-LDH）；探究桉木单板分别在 0.016、0.032、0.064 mol/L $MnCl_2$ 溶液和 20、40、60、80 ℃ 条件下表面颜色的变化规律；并通过扫描电镜（SEM）、X 射线衍射（XRD）、X 射线光电子能谱（XPS）和红外光谱（FT-IR）分析，探究 LDHs 与桉木单板表面的结合机理；通过接触角和耐光老化测试评估改色木材的耐水性和耐光老化性。**【结果】**（1）在 40 ℃ 下，利用 0.032 mol/L $MnCl_2$ 溶液制得的钴锰双氢氧化物涂层桉木单板实现了紫光檀颜色效果，两者的色度值和紫外光谱均相近。（2）$MnCl_2$ 水解诱导 Co-MOF 和木材的 OH^- 交换形成金属氢氧化物，生成 CoMn-LDH；SEM 显示 CoMn-LDH 具有微纳米复合结构，XRD 和 XPS 分析表明钴和锰分别以 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的形式存在，CoMn-LDH 为典型的钴锰双氢氧化物；其红外光谱呈金属–羟基振动模式。（3）调色木材的接触角由 36.2°增大至 49.5°；光照 120 h 后色差在 3～6 范围内，属于中质量分辨率下可见色差；表明制备的钴锰双氢氧化物涂层桉木单板表面疏水能力和耐光老化性能均得到提升。**【结论】**本研究所用调色处理条件温和，能有效改善桉木颜色，提高产品装饰效果和附加值，促进人工林木材的高效利用。

关键词：桉木；钴锰层状双氢氧化物；紫光檀颜色；调色机理；耐光老化性；木材染色
中图分类号：S781.43；S792.39；S781.7　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2024)05−0126−10
引文格式：穆雨晴，何林韩，王浏浏，等. 桉木表面构建层状双氢氧化物仿紫光檀颜色［J］. 北京林业大学学报，2024，46(5)：126−135. Mu Yuqing, He Linhan, Wang Liuliu, et al. Construction and characterization of layered double hydroxides on eucalyptus wood surface to imitate violet sandalwood color［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(5): 126−135.

Construction and characterization of layered double hydroxides on eucalyptus wood surface to imitate violet sandalwood color

Mu Yuqing[1]　He Linhan[1,2]　Wang Liuliu[2]　Luo Yufen[2]　Chen Yao[1]　Gao Jianmin[1]
(1. School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Guangxi Forestry Research Institute, Nanning 530002, Guangxi, China)

Abstract:［**Objective**］To address the issue of light color and uniform surface tone in fast-growing eucalyptus wood, layered double hydroxides (LDHs) were utilized to control the wood's color and replicate the dark brown color of the valuable wood species, purple sandalwood (*Dalbergia melanoxylon*). ［**Method**］Co-based metal organic framework (Co-MOF) was employed as templates and precursors due to their strong affinity for wood. By catalyzing the hydrolysis reaction of $MnCl_2$ on the wood surface, CoMn-layered double hydroxide (CoMn-LDH) was synthesized on eucalyptus veneers. We investigated the color variations of eucalyptus veneers subjected to three concentrations of $MnCl_2$ solution (0.016, 0.032, 0.064 mol/L) and temperature of 20, 40, 60 and 80 ℃. The interaction mechanism of LDHs with eucalyptus

收稿日期: 2024−01−28　**修回日期:** 2024−04−10
基金项目: 广西林业科技推广示范项目（2024GXLK23）。
第一作者: 穆雨晴。主要研究方向：木材功能性改良。Email：muyuqing0805@163.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 陈瑶，副教授。主要研究方向：木材功能性改良。Email：ychen@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn；http://journal.bjfu.edu.cn

veneer surface was analyzed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Assessments of water resistance and light aging resistance of the color-modified wood were conducted through contact angle and light aging tests. [**Result**] (1) At 40℃, CoMn-LDH-wood produced using 0.032 mol/L $MnCl_2$ solution successfully replicated the color effect of *Dalbergia melanoxylon*, exhibiting similar chromaticity values and UV spectra. (2) The hydrolysis of $MnCl_2$ induced an exchange process between Co-MOF and OH^-, leading to the formation of metal hydroxides and the creation of CoMn-LDH. Characteristic techniques such as SEM, XRD, XPS, and FT-IR confirmed the composite structure of CoMn-LDH, with cobalt and manganese existing in Co^{2+} and Mn^{2+} forms, representing characteristic features of CoMn double hydroxides. The color-modified wood showed an increase in static water contact angle from 36.2° to 49.5°, and after 120 h of light exposure, the color difference fell within the range of 3 to 6, indicating a perceptible color shift at a moderate resolution. These results suggested that the prepared CoMn-LDH-wood displayed enhanced surface hydrophobicity and light aging resistance. [**Conclusion**] The mild color adjustment treatment conditions applied in this study effectively enhance the color of eucalyptus wood, augmenting its aesthetic appeal and commercial value, thereby fostering the sustainable utilization of wood resources from artificial forests.

Key words: eucalyptus wood; CoMn-layered double hydroxide; color of purple sandalwood; color modifing mechanism; light-resistant aging resistance; wood dyeing

我国是桉树（*Eucalyptus* spp.）人工林种植大国。桉树生长速度快，干形通直，轮伐期短，在一定程度上缓解了我国木材资源的压力。桉木速生材颜色相对较浅，其制成的木制品表面色调变化单一，难以满足消费者的审美需求，桉木调色成为实木加工利用的关键。此外，随着人们生活水平的提高，对高档木制品家具的需求日益增加，一些名贵木材更是供不应求。如：紫光檀（*Dalbergia melanoxylon*）材质坚硬、密度大，颜色呈现为黑棕色，常用于高档家具、工艺品和乐器的制作；然而其生长却极为缓慢，产量极为稀少，一棵紫光檀要生长 800 年以上才可使用。因此，木材调色处理不但能提高木材表观质量和装饰效果，更是提升经济价值的高效手段。本研究将以桉木为原料，对其进行材色调控仿紫光檀颜色，从而提高桉木速生材的商业价值。

传统的染料染色方法主要利用木材的多孔可渗透性和染料的可吸附性原理赋予木材丰富和明亮的颜色。但由于染料结构复杂，存在潜在毒性，会造成水体污染和室内有害气体排放等问题，让市场消费者望而却步。其他调色方法还包括微生物调色[1] 和热处理调色[2]等，然而这些调色方法也存在一些问题，如：微生物调色往往需要提前进行菌种筛选、基础条件培养以及色素提取等大量前期准备，染色周期较长，颜色缺乏均一性；热处理调色在加热过程中能耗较高，导致热处理木制品涂饰成本会有所提高。因此，探寻环境友好、操作简便的新型木材染色技术具有重大且深远的意义。

层状双氢氧化物（layered double hydroxides, LDHs）是一类具有层状结构的二维纳米材料，能呈现出相应氢氧化物的鲜艳颜色[3]。LDHs 由于其结构独特、生物相容性良好、比表面积大、易于合成等优点，适用于生物医药、能源转化与储存、传感器、环境保护等众多领域。近年来，许多研究者开始将 LDHs 运用于木材领域。Peng 等[4]制备了木质素磺酸钠–层状双氢氧化物，成功合成了 $Mg_3Al\text{-}NO_3$ 层状双氢氧化物和木磺酸钠层状双氢氧化物（LDH-sl）配合物，研究结果表明 LDH-sl 是一种有效的有机/无机防紫外线材料，兼具物理屏蔽与化学吸收紫外线的作用。此外，Guo 等[5]在木基表面构建镁铝层状双氢氧根纳米结构的研究中，成功在木质衬底上制备了 Mg-Al 层状双氢氧化物涂层，并赋予其阻燃抑烟性能。值得注意的是，LDHs 作为一种无机物，需要考虑其与木材结合的方式。金属有机骨架（metal-organic framework materials, MOF）是一种微孔晶体三维结构材料，可以通过氢键和静电相互作用在木材表面原位生长[6]。利用其独特的优势，可以将 MOF 材料与金属盐溶液反应制备 LDHs。木材与 MOF 具备高度亲和性，并且用 MOF 作为前体制备的 LDHs 有着独特的微纳米复合结构[7−8]。LDHs 在木材调色领域的应用鲜有报道。

本研究将基于原位生长和转化方法，利用 MOF 作为制备 LDHs 的前驱体，使其附着在木材表面解决调色问题。通过考察反应温度与溶液浓度对改色材颜色的影响，获得优化工艺；在此基础上，分析木材改色机理，并通过考察表面接触角和耐光老化性评估其耐水性及耐光老化性。

1 材料与方法

1.1 材 料

桉木单板，购自广西南宁，尺寸 20 mm(长) × 20 mm(宽) × 1 mm(厚)。98% 六水合硝酸钴($Co(NO_3)_2·6H_2O$)购于天津希恩思奥普德科技有限公司，98% 2-甲基咪唑(2-MIM)购于安徽泽升科技有限公司，分析纯四水合氯化锰($MnCl_2$)购于福晨(天津)化学试剂有限公司。

1.2 桉木单板表面构建 CoMn-LDH

将桉木试样浸入 100 mL 浓度为 0.05 mol/L 的 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 水溶液，30 ℃ 真空浸渍 2 h；倒入 100 mL 浓度为 0.4 mol/L 的 2-MIM 溶液，室温磁力搅拌 4 h，使钴基金属有机骨架(Co-MOF)在木材表面原位生长，得到 Co-MOF-wood。再将其浸渍于浓度分别为 0.016、0.032、0.064 mol/L 的 $MnCl_2$ 溶液中，分别在 20、40、60、80 ℃ 下搅拌。得到 12 组不同工艺条件制备的钴锰双氢氧化物涂层桉木单板(CoMn-LDH-wood)，探究温度和 $MnCl_2$ 溶液浓度的影响。

1.3 表面颜色表征

采用分光测色计(CM-2300d)和国际照明委员会公布的 CIELab 颜色系统，对桉木单板、紫光檀以及 12 组处理后的桉木单板颜色进行表征。测量每组样品的明度值 L^*、红绿轴色品指数 a^*、黄蓝轴色品指数 b^*。每个单板取 3 个点测量并取平均值。以 CoMn-LDH-wood 与紫光檀色的度学指数差值作为评价指标。差值越小，说明颜色相似度越高，反之亦然。按照式(1)计算色差。

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中：ΔE^*为 CoMn-LDH-wood 与紫光檀的色差；ΔL^*、Δa^*和 Δb^*分别代表 CoMn-LDH-wood 与紫光檀的 L^*、a^*、b^*差值。

1.4 发色体系分析

采用紫外可见光谱仪(UV-vis, UV2600i, 日本岛津公司)对 CoMn-LDH-wood 的发色体系进行紫外光谱分析，以桉木单板和紫光檀作参比。扫描范围 200 ~ 1 000 nm。采用反射率为数据输出形式，并根据 4 个温度分为 4 组进行数据处理。

1.5 结合机理分析

1.5.1 表面微观形貌分析

通过扫描电子显微镜(SEM，SU 8 010，日本日立公司)在 10 kV 加速电压下表征样品的表面微观形态。测试前先将试样在 103 ℃ 烘箱中干燥至质量恒定，用不锈钢刀片在试样表面切取厚度为 1 mm 的薄片样品。使用双面碳胶将其固定在样品台上，进行离子溅射喷金处理。

1.5.2 表面晶体结构分析

采用 X 射线衍射仪(XRD，Rigaku Ultima IV，日本理学仪器公司)分析桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的晶体结构。分别将以上 3 种试样用粉碎机粉碎，并过孔径 0.075 mm (200 目)筛，用烘箱烘至绝干后进行测试。

1.5.3 表面元素组成和价态分析

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS，Scientific K-Alphax，美国赛默飞公司)分析桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的表面组成。对表面元素进行半定量含量分析检测，Co2p 扫描范围为 770 ~ 810 eV，Mn2p 扫描范围为 632 ~ 662 eV，O1s 扫描范围为 525 ~ 545 eV。

1.5.4 表面化学结构分析

利用傅里叶红外光谱仪(FTIR，FST135，美国 Bio-Rad 公司)测定改性前后试样的红外光谱。扫描范围 400 ~ 4 000 nm，扫描次数 20 次，分辨率 4 cm^{-1}，采用透射率为数据输出形式。

1.6 耐水性测试

采用固定液滴法，使用注射器推出去离子水微液滴，液体分别滴落于桉木单板、Co-MOF 和 CoMn-LDH-wood 表面。待液滴与试样表面接触静置一段时间后，用高速摄像机拍摄照片，拍摄得到部分液滴轮廓，并捕获接触角，同时拍摄试样的光学照片。利用接触角测定仪提取液滴轮廓的坐标，用坐标点拟合杨氏方程并得出接触角值[9]。

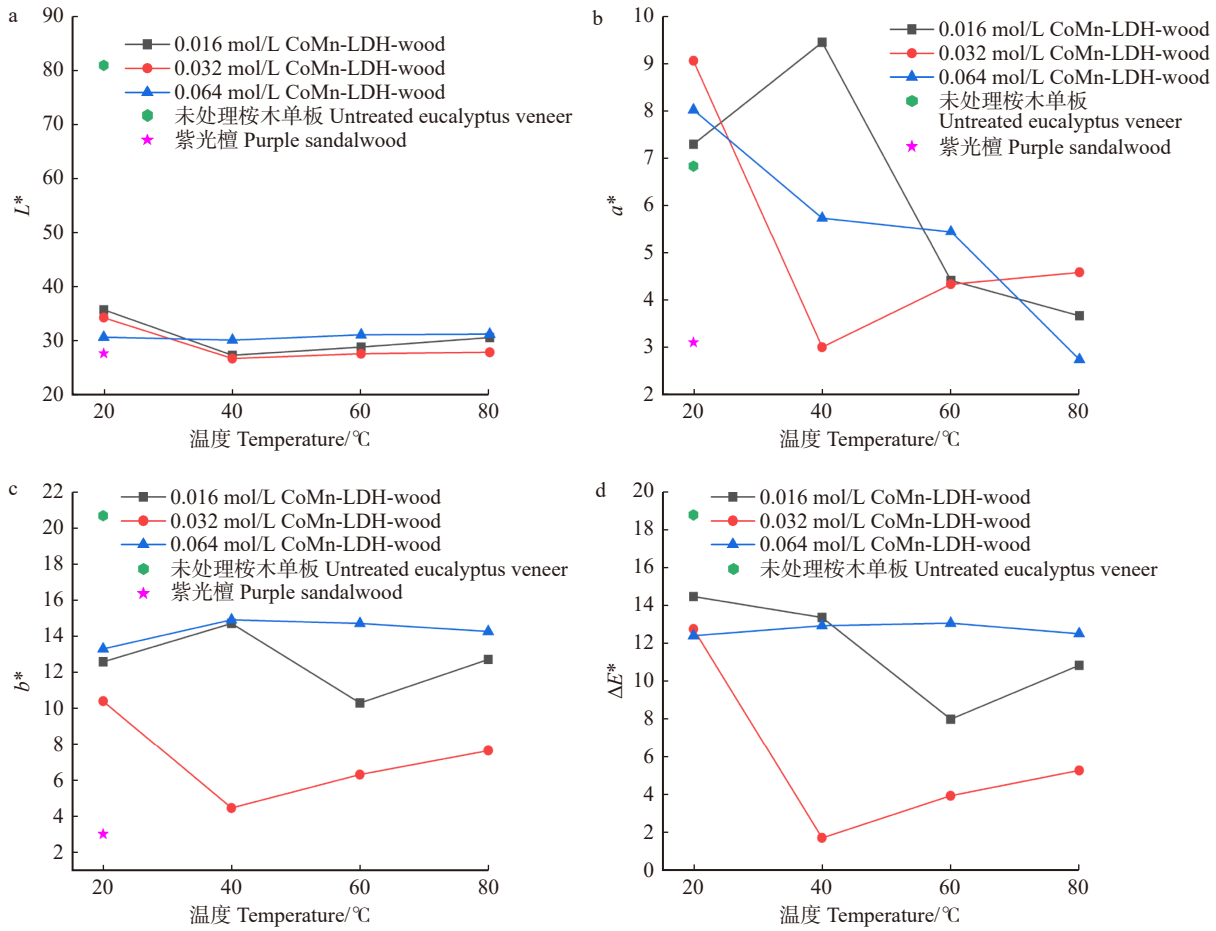
1.7 耐光老化性测试

利用 BBZM-I 型科研氙灯冷光源设备对桉木单板和 CoMn-LDH-wood 进行光老化试验。试验周期 120 h，试验条件 340 nm 波长，室温下紫外光照射，光源与试样距离 85 mm，每隔 12 h 测量试样的 L^*、a^*、b^*值。采用光照前初始色度值作为对照，变色前后色差 ΔE^*用式(1)进行计算。式中，ΔL^*、Δa^*、Δb^*分别代表光老化前后的 L^*、a^*、b^*差值。ΔE^*越大，说明试样的老化程度越大。

2 结果与分析

2.1 表面颜色分析

未处理桉木单板、紫光檀和不同温度、不同浓度 $MnCl_2$ 溶液处理 CoMn-LDH-wood 的色度学指数如图 1a ~ d 所示。所有改性试样的 L^*值由于 LDHs 的覆盖而降低，整体明度减小，颜色变暗。图 1d 显示 0.016 和 0.064 mol/L 处理组的 ΔE^*值均分布于 8 以上，远高于 0.032 mol/L 处理组，溶液浓度影响显



CoMn-LDH-wood：钴锰双氢氧化物涂层桉木单板 CoMn-layered double hydroxide

图 1　不同处理的桉木单板和紫光檀色度学指数

Fig. 1　Chromimetric index of different treated eucalyptus veneers and purple sandalwood

著。0.064 mol/L 处理组的 ΔE^*值并未随着温度升高而发生显著变化，处理温度影响不显著；0.032 mol/L 处理组的 ΔE^*值随温度升高先减小后增加，与其他两组相比，该组受处理温度的影响显著，表现为低于 40 ℃ 时处理温度越高，ΔE^*值越小，高于 40 ℃ 时处理温度越高，ΔE^*值越大。处理温度和浓度对改性木材的颜色影响存在交互作用。0.032 mol/L $MnCl_2$ 溶液 40 ℃ 下试样与紫光檀的色差 ΔE^*值最小，与桉木单板相比，调色改性后该值由 18.70 降至 1.91；根据色差分级表（表 1），$0.2 < \Delta E^* < 2.0$ 代表低色差，这表明该条件能满足仿紫光檀颜色效果的目的。

图 2a ~ c 显示了处理前后试样的光学照片，未处理的桉木单板呈现白黄色，0.032 mol/L $MnCl_2$ 溶液 40 ℃ 处理后桉木单板颜色转变为黑棕色。桉木单板的 L^*、a^*、b^*值均大于紫光檀，因此呈现出更亮、更红、更黄的颜色效果；CoMn-LDH-wood 的 b^*值（4.50）较紫光檀 b^*值（3.07）略大，因此光学照片显示 CoMn-LDH-wood 比紫光檀略黄。图 2d 为该双氢氧化物的光学照片，LDH 呈现黑棕色，与改色木材和紫光檀的外观一致，表明覆盖在改色木材表面的

表 1　色差分级表

Tab. 1　Color difference grading table

级别 Grade	色差区间 Color difference range	含义 Meaning
1	$\Delta E^* < 0.2$	肉眼不可见色差 Invisible color difference to the naked eye
2	$0.2 < \Delta E^* < 2.0$	低色差 Low color difference
3	$2.0 < \Delta E^* < 3.0$	高质量分辨率下可见色差 Visible color difference under high-quality resolution
4	$3.0 < \Delta E^* < 6.0$	中质量分辨率下可见色差 Visible color difference under medium-quality resolution
5	$6.0 < \Delta E^* < 12.0$	高色差 High color difference
6	$\Delta E^* > 12.0$	不同颜色 Different colors

注：表1引自参考文献[10]。Note: Tab.1 is cited from reference [10].

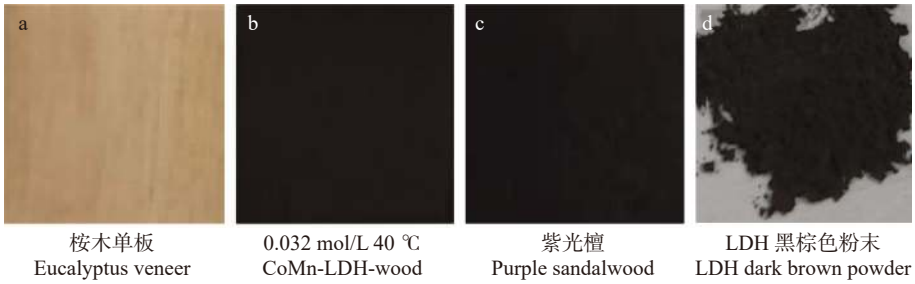


图 2 光学照片对比图

Fig. 2 Optical photo comparison chart

LDH 层显色导致了木材的颜色变化。

2.2 发色体系分析

图 3 为不同温度、不同浓度 $MnCl_2$ 溶液处理所得 CoMn-LDH-wood 的紫外光谱图。在普通紫外区（200 ~ 380 nm），试样的紫外吸收光谱基本在同一水平。在可见光区域（380 ~ 780 nm），各处理试样的反射率显著低于桉木单板，导致了明度值的降低；且各处理组与紫光檀曲线变化趋势整体相似，表明其颜色相近。其中，图 3b 显示的 40 ℃ 处理组反射率曲线最为接近。在 700 nm 附近，0.032 mol/L 的曲线与紫光檀基本重叠，此处对应红色光吸收区域，互补色光为绿色，木材对绿光的反射能力相同，因此处理后试样与紫光檀的 a^* 值十分接近。而在 580 ~ 600 nm 范围内，0.032 mol/L 的曲线略高于紫光檀，此处对应黄色光吸收区域，互补色光为蓝色，木材对蓝光的反射能力增强，导致处理后试样的 b^* 值略高。

众所周知，结构的颜色主要取决于折射率（当化学组成固定时，折射率保持恒定）和具有微结构的表面层厚度。而图 2b 显示桉木表面颜色均匀，其表面所覆盖的 LDH 层化学组成固定，因此本文中不同改

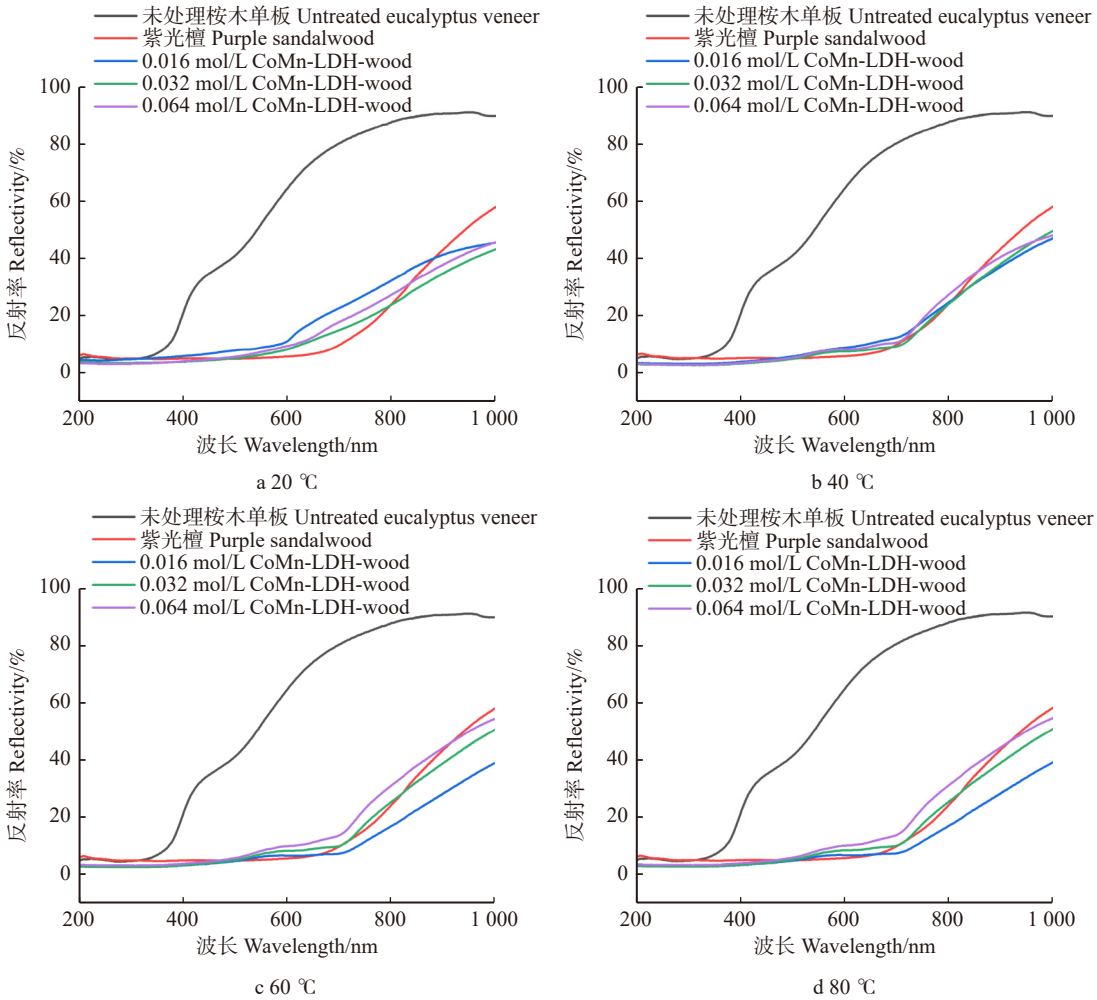


图 3 不同处理的桉木单板和紫光檀的紫外光谱图

Fig. 3 UV spectra of different treated eucalyptus veneers and purple sandalwood

性组颜色的主要差别在于 LDH 层厚度。不同浓度的金属溶液处理组反射率曲线在 40 ℃ 时比较一致，表明该温度下木材表面 LDH 层的厚度相对趋近。因此，在所设 4 种处理温度、3 种处理浓度下的优化工艺条件为 40 ℃、0.032 mol/L，我们将基于以上优化工艺条件研究其改性机理。

2.3　结合机理分析

2.3.1　微观形貌分析

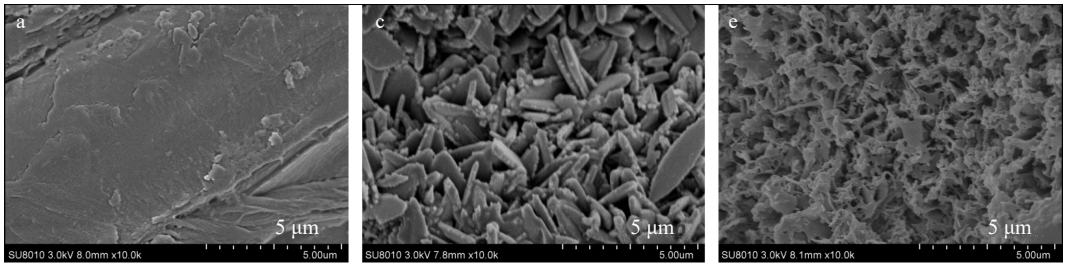
图 4a～f 通过电镜图显示了具有微纳米复合结构的 CoMn-LDH 通过 Co-MOF 前驱体生长在木材表面的过程。首先，桉木单板表面是光滑且平坦的（图 4a～b）。而 Co-MOF-wood 的表面微结构包含不同尺寸的片晶，它是通过典型的室温沉积工艺在桉木单板上原位生长出的片状结构 Co-MOF（图 4c～d）。由于 Co-MOF 是原位生长的牺牲模板，因此 Co-Mn-LDH 在整个调色过程的反应中继承了其片状结构，并布满纳米尺度的条纹（图 4e～f）。图 5 显示了 SEM 放大 2 000 倍下 40 ℃ 处理组试样表面 LDH 层的厚度。木材细胞壁的平均厚度约为 0.89～2.09 μm；40 ℃ 0.032 mol/L 条件下所得试样表面 CoMn-LDH 涂层的厚度约为 4.43 μm（图 5c），具有改变桉木原本颜色的能力；而相同温度下 0.016 和 0.064 mol/L 条件下 LDH 层的厚度约为 0.49 和 1.69 μm（图 5b、d），调色效果不理想。由此可验证覆盖在桉木单板表面的 LDH 层显色使得木材颜色发生变化这一结论，且相同温度下 0.032 mol/L $MnCl_2$ 溶液处理所得 LDH 层厚度最大，调色效果最好。研究结果表明：CoMn-LDH 具有微纳米复合结构，可成功负载于木材表面。40 ℃ 为最佳处理温度，相同温度下浓度变化影响涂层厚度，且 LDH 层厚度越大，调色效果越明显。

2.3.2　表面晶体结构分析

图 6 为桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的 XRD 谱图。首先，桉木单板的 XRD 谱图在 2θ 为 18.34°和 26.06°处出现两个宽的衍射峰，衍射峰为纤维素 I 的典型特征峰。其次，Co-MOF-wood 增加了许多新的特征峰，分别位于 10.40°、12.70°、20.96°，与 Co-MOF 的典型 XRD 谱图相一致[11]，这表明 MOF 成功地沉积在桉木单板表面。由于 Co-MOF 的完全转化，在 CoMn-LDH-wood 样品中，Co-MOF 的典型 XRD 特征峰都消失了。其中，2θ = 12.70°处的尖峰以及在 2θ = 19.96°处的强特征峰消失，并出现了位于 18.34°、31.58°、35.70°、43.18°的特征峰，这些峰的出现主要是由于纳米片状结构的形成，且进一步证明了木材表面 CoMn-LDH 的形成。

2.3.3　表面元素组成和价态分布分析

图 7a 为桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的 XPS 全光谱。与桉木单板相比，Co-MOF-wood 显著增强了 Co2p 和 N1s 信号（是由于 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 的加入），表明了 Co-MOF 在桉木单板表面的形成。而与 Co-MOF-wood 相比，在 CoMn-LDH-wood 的 XPS 光谱中观察到新出现的 Mn2p 信号和 N1s 峰的消失，说明 Co-MOF-wood 完成了向 CoMn-LDH 的全部转化。新出现的 Cl1s 信号，是由于 $MnCl_2$ 的加入引入了氯离子。

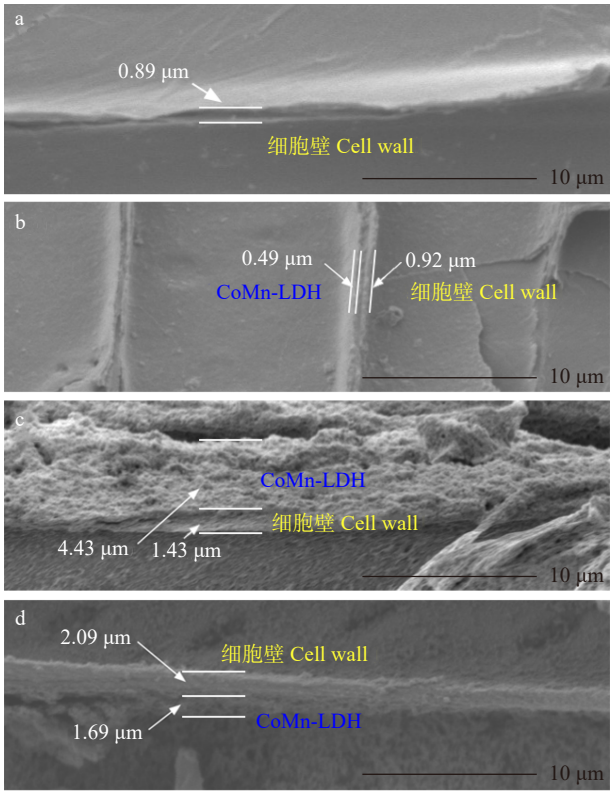


桉木单板 (× 10 000)
Eucalyptus veneer　　Co-MOF-wood (× 10 000)　　CoMn-LDH-wood (× 10 000)

桉木单板 (× 20 000)
Eucalyptus veneer　　Co-MOF-wood (× 30 000)　　CoMn-LDH-wood (× 30 000)

图 4　桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的电镜图

Fig. 4　Electron micrographs of eucalyptus veneer, Co-MOF-wood and CoMn-LDH-wood



a.桉木单板 Eucalyptus veneer; b. 0.016 mol/L; c. 0.032 mol/L; d. 0.064 mol/L

图 5 40 ℃ 处理组试样表面 LDH 层厚度

Fig. 5 Thickness of LDH layer in 40℃ treatment group

为了进一步探究试样中 Co 和 Mn 的氧化态，对 Co2p 和 Mn2p XPS 高分辨率光谱进行了详细分析。在图 7b 中，796.5 和 780.9 eV 的自旋峰具有 15.6 eV 的自旋轨道分裂能值，相邻的两个低强度卫星峰（satellite peak，Sat.）分别为 $Co2p_{1/2}$ 和 $Co2p_{3/2}$ 信号，证实了 Co^{2+}的存在。同样，在图 7c 中，Mn2p 谱中 653.2 和 641.5 eV 的显著峰分别对应 $Mn2p_{1/2}$ 和 $Mn2p_{3/2}$，表明了锰以 Mn^{2+}的形式存在[12]。证实了制成的 CoMn-LDH-wood 含有典型的钴锰双氢氧化物。图 7d 的 O1s 光谱中位于 529.6 和 530.8 eV 的拟合峰分别是试样表面的 C═O 和羟基基团信号，显示存在金属氢氧化物和吸附的含氧物质，这进一步表明在木材表面上制备的材料是 CoMn-LDH。

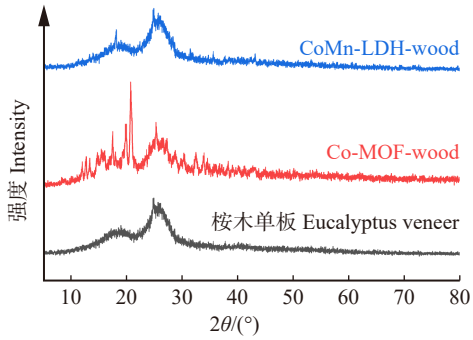
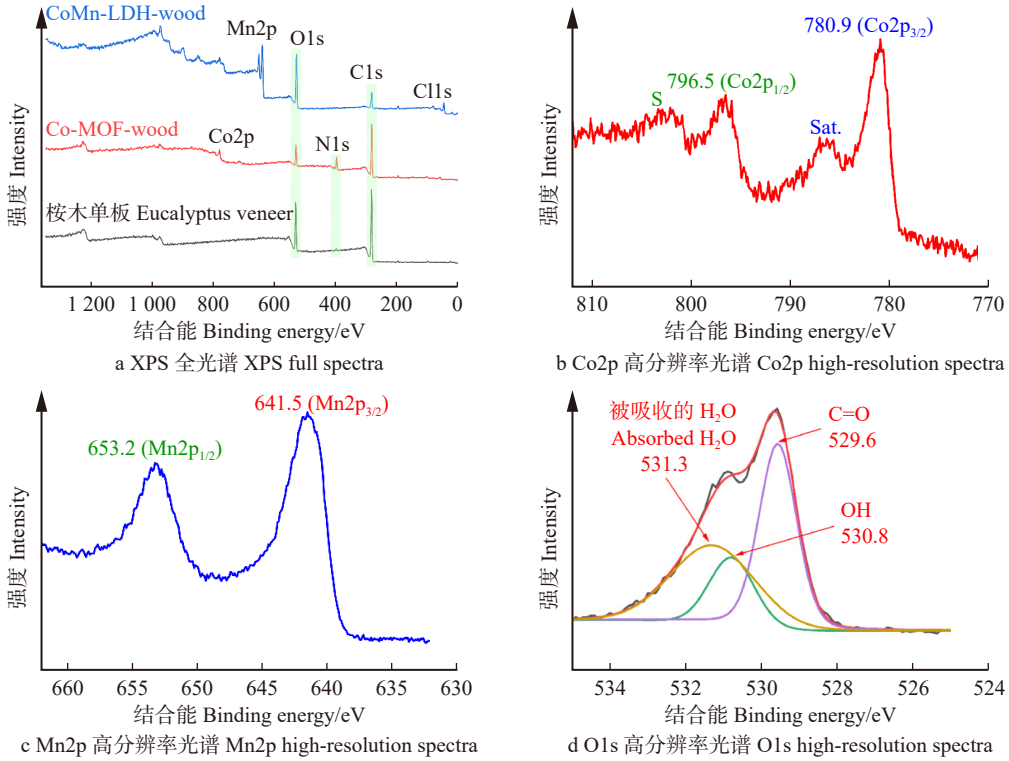


图 6 桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of eucalyptus veneer, Co-MOF-wood and CoMn-LDH-wood

2.3.4 表面化学结构分析

图 8 为桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-



a XPS 全光谱 XPS full spectra

b Co2p 高分辨率光谱 Co2p high-resolution spectra

c Mn2p 高分辨率光谱 Mn2p high-resolution spectra

d O1s 高分辨率光谱 O1s high-resolution spectra

Sat. 卫星峰 Satellite peak

图 7 桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的 XPS 全光谱及高分辨率光谱

Fig. 7 XPS full spectra and high-resolution spectra of eucalyptus veneer, Co-MOF-wood and CoMn-LDH-wood

LDH-wood 的红外光谱分析图。首先，位于 3 250 ~ 3 550 cm^{-1} 的宽峰为羟基吸收峰，与桉木单板相比，Co-MOF-wood 吸收峰向低频位移，表明部分羟基发生了氢键作用。对于 Co-MOF-wood，在 1 139 和 756 cm^{-1} 处的吸收峰分别与 C—N 键和 2-MIM 环的平面向外弯曲有关，这表明了 MOF 成功沉积于木材表面。桉木单板在 1 598 cm^{-1} 处的碳主链（C═C/C—C）伸缩振动信号较弱，而在 Co-MOF-wood 的 1 566 cm^{-1} 处和 CoMn-LDH-wood 的 1 612 cm^{-1} 处均变为尖峰，这表明引入的 MOF 模板使得体系中增加了大量碳链结构。MOF 骨架作为前驱体，帮助金属无机物固定在木材表面，实现调色改性。在低频区段，CoMn-LDH-wood 位于 762 和 651 cm^{-1} 的吸收峰归因于 LDHs 晶格中的金属–羟基振动模式[13]，进一步验证了 Co^{2+}和 Mn^{2+}水解生成双氢氧化物 $Mn(OH)_2$ 和 $Co(OH)_2$ 的结论。

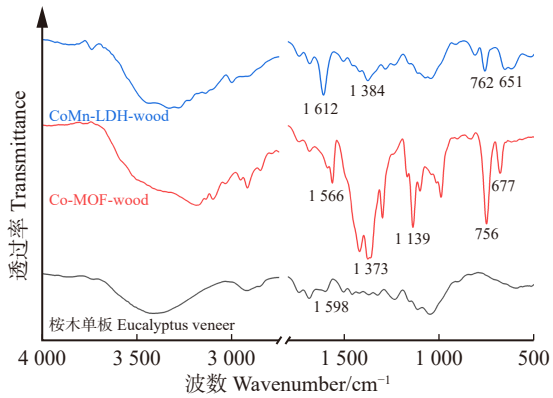


图 8　桉木单板、Co-MOF-wood 和 CoMn-LDH-wood 的红外光谱图

Fig. 8　Infrared spectra of eucalyptus veneer, Co-MOF-wood, and CoMn-LDH-wood

2.4　耐水性能分析

图 9 为去离子水液滴在 3 种木材试样表面的光学照片和其横切面的静水接触角（water contact angle，WCA）图像。桉木单板表面具有亲水性，WCA 值仅为 36.2°（图 9a）。在被原位生长的 MOF 覆盖后，去离子水在表面润湿展开，得到的 Co-MOF-wood 显示出更小的 WCA 值，仅为 8.9°（图 9b），这是由于 Co-MOF 中存在大量的亲水孔隙，增强了对水的吸附性。Co-MOF 转化为 CoMn-LDH 后，这些亲水孔隙消失，亲水性减弱，同时具有微米尺寸和纳米条纹的微纳米复合片状结构有利于材料疏水性能的提升，CoMn-LDH-wood 的 WCA 值增加至 49.5°（图 9c）。基于以上结果，我们可以发现本研究所得到的颜色改性木材不但颜色效果较好，疏水能力同样得到提升。

2.5　耐光老化性能分析

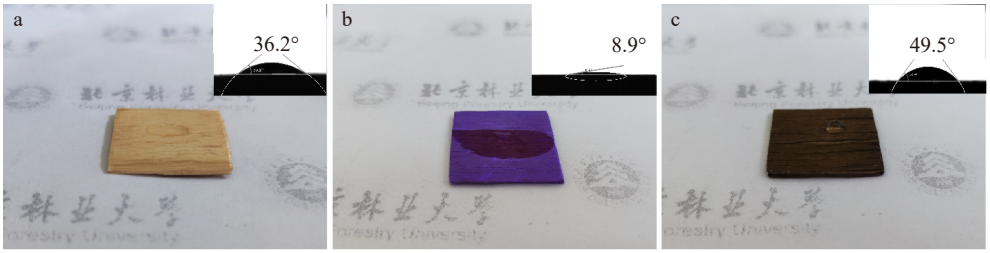
光照作用对桉木单板和 CoMn-LDH-wood 的颜色影响如图 10 所示。随着光照时间延长，桉木单板 a^*与 b^*值均明显增加，其颜色较浅，所以随着光照时间延长会变红变黄；CoMn-LDH-wood 的 a^*与 b^*值均缓慢减小，其颜色较深，所以随着光照时间延长会变浅，即变蓝变绿（图 10b、c）。这是由于在光辐射下，木材表面吸收了不同的电磁辐射而引发光化学反应[14]，如木质素中的苯氧基转化[15−17]、单宁等酚类化合物的破坏，使得木材颜色朝红、黄的方向改变[18]。光照前后色差ΔE^*值逐渐升高（图 10d），光照 120 h 后 CoMn-LDH-wood 的色差 ΔE^*在 3 ~ 6（色差分级表第 4 级）范围内，表示在中质量分辨率下可见色差；桉木单板光照前后的色差 > 12，根据色差分级表可以认为试样表面已完全不同于桉木单板原色；两者色差值的巨大差异表明改性木材的耐光老化能力有了很大提高。LDH 的层状结构使得木材表面的无机层为其屏蔽一部分光照，提升了改性木材的耐光老化能力。

3　结　　论

本研究通过钴锰层状双氢氧化物对桉木单板进行颜色调控，制备出了一种表面仿紫光檀颜色的改性木材，并得出以下结论。

（1）0.032 mol/L 40 ℃ 条件下，处理后得到的 CoMn-LDH-wood 达到了目标树种紫光檀的颜色效果，其色度值和紫外反射光谱均与紫光檀相近。

（2）$MnCl_2$ 水解诱导 Co-MOF 和 OH^-之间的交换过程形成金属氢氧化物，从而生成了 CoMn-



a 桉木单板 Eucalyptus veneer　　b Co-MOF　　c CoMn-LDH-wood

图 9　样品表面光学照片和其横切面的静水接触角

Fig. 9　Optical photo of the sample surface and the hydrostatic contact angle of its transverse section

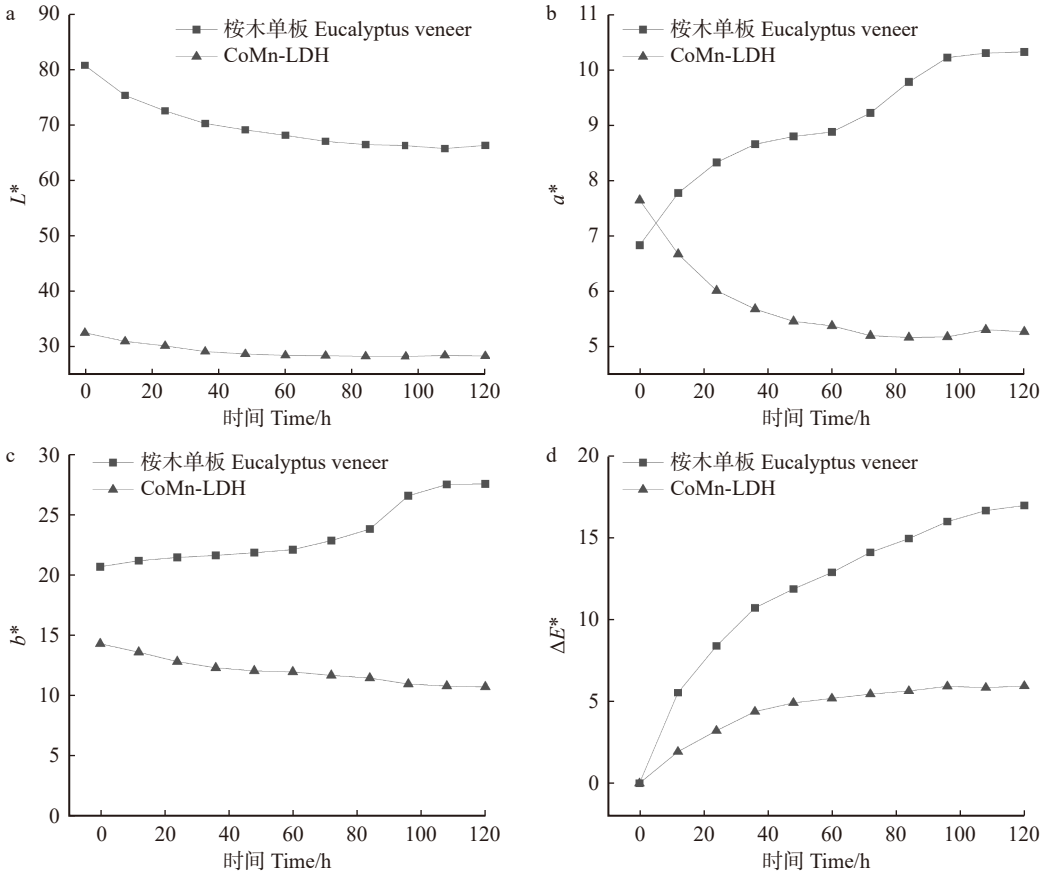


图 10 桉木单板和 CoMn-LDH-wood 的光老化变色

Fig. 10 Photoaging and discoloration condition of eucalyptus veneer and CoMn-LDH-wood

LDH。CoMn-LDH 呈现出微纳米复合结构。钴和锰分别以 Co^{2+}和 Mn^{2+}的形式存在，二价金属离子以及羟基信号共同证实了由 Co-MOF 转化而成的 CoMn-LDH 含有典型的钴锰双氢氧化物。红外光谱显示出金属–羟基振动模式，进一步验证了 Co^{2+}和 Mn^{2+}水解生成了 $Mn(OH)_2$ 和 $Co(OH)_2$。

（3）LDH 改性后木材的静水接触角由 36.2°增大至 49.5°，木材表面疏水能力得到提高；同时，木材表面的无机层可屏蔽一部分光照，提高了光老化后木材的颜色稳定性，光老化后色差 ΔE^*值降至 3 ~ 6 区间范围，制备的 CoMn-LDH-Wood 具有较好的耐光老化性。

综上所述，桉木表面构建层状双氢氧化物颜色改性木材可以很好地改善木材表面色调，仿制名贵木材紫光檀的黑棕色效果，并具有较好的耐水、耐光性。在室内家具装饰和木质工艺品方面具有潜在的应用前景。本研究提出的木材调色处理工艺是一种颜色美观且稳定的化学调色方法，所用低浓度金属盐溶液反应条件温和，适合大规模木材着色加工。

参 考 文 献

[1] 赵博识, 于志明, 张扬, 等. 可可球二孢的培养及其侵染橡胶木表面性能的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2020, 42(3): 160−167.
Zhao B S, Yu Z M, Zhang Y, et al. Growth of *Lasiodiplodia theobromae* and its dyeing effect on the surface properties of rubber wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2020, 42(3): 160−167.

[2] 江京辉, 吕建雄. 高温热处理对木材颜色变化影响综述 [J]. 世界林业研究, 2012, 25(1): 40−43.
Jiang J H, Lü J X. Review on color change of heat treated wood at high temperature[J]. World Forestry Research, 2012, 25(1): 40−43.

[3] 唐爱菊. 基于镍钴层状双氢氧化物复合材料的制备及其电化学性能 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020.
Tang A J. Synthesis and electrochemical properties of Ni-Co layered double hydroxides composite[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2020.

[4] Peng Y, Wang W, Cao J J. Preparation of sodium lignin sulfonate-layered double hydroxide and its effects on wood flour/polypropylene composites during accelerated UV weathering[J]. Polymer Composites, 2018, 39(7): 2451−2460.

[5] Guo B T, Liu Y Z, Qi Z, et al. Efficient flame-retardant and smoke-suppression properties of Mg-Al-Layered double-hydroxide nanostructures on wood substrate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(27): 23039−23047.

[6] Li W. Metal–organic framework membranes: production, modification, and applications[J]. Progress in Materials Science, 2019, 100: 21−63.

[7] Indra A, Song T, Paik U. Metal organic framework derived

materials: progress and prospects for the energy conversion and storage[J]. Advanced Materials, 2018, 30(39): 1705146.

[8] Wang Q, Wang X, Shi C. LDH nanoflower lantern derived from ZIF-67 and its application for adsorptive removal of organics from water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(37): 12478−12484.

[9] 顾军. 流体在 SiO_2 微管中的接触角及其影响因素 [D]. 北京: 中国石油大学, 2021.
Gu J. The contact angle of fluid in SiO_2 microtubes and its influencing factors[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2021.

[10] 邱竑锫, 龙玲, 刘如, 等. 表面铁离子处理对欧洲栎木材颜色变化及稳定性影响的研究 [J]. 木材工业, 2020, 34(5): 7−12.
Qiu H Y, Long L, Liu R, et al. Study on surface discoloration and color stability of iron ions treated European oak (*Quercus robur*)[J]. China Wood Industry, 2020, 34(5): 7−12.

[11] Wu Y T, Chen H, Lu Y, et al. Rational design of cobalt–nickel double hydroxides for flexible asymmetric supercapacitor with improved electrochemical performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 581: 455−464.

[12] Lu Y, Wu Y, Yang J, et al. Gentle fabrication of colorful superhydrophobic bamboo based on metal-organic framework[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 593: 41−50.

[13] Wang F Y, Guo Z G. In situ growth of durable superhydrophobic Mg-Al layered double hydroxides nanoplatelets on aluminum alloys for corrosion resistance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 382−391.

[14] Nzokou P, Kamdem D P. Influence of wood extractives on the photo-discoloration of wood surfaces exposed to artificial weathering[J]. Color Research & Application, 2010, 31(5): 425−434.

[15] Tolvaj L, Faix O. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE $L^*a^*b^*$ color measurements(1): effect of UV light[J]. Holzforschung, 1995, 49(5): 397−404.

[16] Kawamura F, Miyachi M, Kawai S, et al. Photo discoloration of western hemlock (*Tsuga heterophylla*) sapwood Ⅲ early stage of photo-discoloration reaction with lignans[J]. Journal of Wood Science, 1998, 44(1): 47−55.

[17] George B, Suttie E, Merlin A, et al. Photodegradation and photo stabilisation of wood–the state of the art[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2): 268−274.

[18] Zahri S, Belloncle C, Charrier F, et al. UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*)[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4985−4989.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　于志明）