

木材变磁铁创新趣味科研技能训练的探索与实践

王丽丽*, 陈春霞, 贾丽娜, 郭丽, 曹晶晶

东北林业大学化学化工与资源利用学院, 哈尔滨 150040

摘要: 高校是培养有见识、独立思考能力和创新意识专业人才的摇篮。通过木材变磁铁的科研技能训练课程实验, 提升了学生综合运用所学知识开展科学研究的能力。本实验内容不但使学生了解木材的相关知识, 而且锻炼了学生独立操作科研仪器和分析谱图的能力, 打开了学生在科研领域的新视野, 激发了学生热爱学习和科学研究的内在动力。

关键词: 高校; 创新意识; 科学研究; 科研技能训练课程; 磁性木材

中图分类号: G64; O6

Exploration and Practice in Innovative and Interesting Scientific Research Skills Training for Wood Magnetization

Lili Wang*, Chunxia Chen, Lina Jia, Li Guo, Jingjing Cao

College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China.

Abstract: Universities serve as the cradle for nurturing insightful, independently thinking, and innovation-driven professionals. The experimental training courses in scientific research skills, where wood is transformed into a magnet, elevate students' capacity to apply their acquired knowledge in scientific inquiry. This experiment not only acquaints students with wood-related knowledge but also refines their ability to independently operate research instruments and analyze spectroscopic data. It broadens students' perspectives in the realm of scientific research, sparking an inherent passion for learning and scientific inquiry.

Key Words: Universities; Innovation awareness; Scientific research; Training courses for scientific research skills; Magnetic wood

当今社会人们对材料性能的要求越来越高, 尤其青睐密度小, 且功能多的材料。木材具有天然的孔隙结构, 是一种质量轻又可再生的高分子材料。利用木材天然的微纳孔隙, 将改性剂引入到木材内部制备多功能木材复合材料具有非常大的应用价值^[1,2]。随着电磁污染越来越严重, 长期的电磁辐射对人们的健康产生了潜在的威胁, 电磁污染已经被联合国列为主要污染之一^[3,4]。普通的木材对电磁波的屏蔽作用非常有限, 如果对其进行磁性改性处理, 产生的电磁屏蔽作用可以阻挡99%的电磁波^[5], 能够起到非常好的防电磁辐射的作用, 提高木材的高附加值。

习近平主席在北京世界园艺博览会开幕式上讲到“绿水青山就是金山银山, 改善生态环境就是发展生产力”^[6,7], 高校是利用大学课程将知识与环境生态保护联系起来的最佳阵地, 同时也是思政教育的主战场^[8-12]。化学专业学生在大学一年级和二年级主要学习四大化学基础理论和基本实验操

收稿: 2023-10-25; 录用: 2023-11-21; 网络发表: 2023-12-22

*通讯作者, Email: wang13624516352@163.com

基金资助: 黑龙江省教育教学研究项目(SJGY20210050, SJGY20210049); 东北林业大学教育教学重点研究项目(DGYZD2021-02)

作,还缺乏将所学知识和技能综合运用机会和能力。大学四年级的第八学期是高校学生完成毕业论文的时期,由于这个学期面临学生的考研面试、调剂和找工作等事宜,学生能在实验室专心做毕业论文的时间并不充裕。我校化学专业考虑到大四毕业季学生的实际情况,在大三学年第六学期开设了科研技能训练课程,可以利用此课程充分培养学生的科研能力,为毕业论文的顺利完成奠定坚实的基础。以木材变磁铁实验为例,此实验可以使学生提升查阅文献和理解文献的能力,了解木材知识,同时又可以在磁性材料的制备与应用、大型仪器的使用和Origin数据处理和分析等多方面得到训练。把科学研究与木材功能材料的制备与表征及应用相结合,既巩固了学生独立操作大型科研仪器和分析谱图的能力,也将思政教育与科学创新有机融合,对学生环保意识和创新意识都有很好的培养。

1 实验目的

地面上的电磁污染和干扰日益加剧,严重影响了人类的健康。因此,对吸收频率范围宽、吸收性强、密度低和环境稳定性好的电磁吸收材料的研究非常重要。金属Fe具有高饱和磁化强度、高磁导率和矫顽力小的特点,是性能非常好的软磁材料^[13]。以FeCl₂为铁源浸渍溶液,通过减压浸渍法将溶液渗透到木材基质中。分别以N₂H₄·H₂O和NaBH₄为还原剂,利用原位化学还原法成功制备出金属铁粒子改性的磁性辐射松木材复合材料,并对其磁性能进行了检验。本实验内容使学生了解木材相关知识和木材复合材料的应用领域,掌握改性木材磁性材料的合成原理和实验步骤,巩固红外、X-射线衍射、扫描电镜和热分析等表征方法的原理和操作,培养学生的科学思维和创新理念,加强学生的生态环境保护意识。具体的实验教学设计和思政教育内容如表1所示。

表1 实验设计和思政教育内容

| 实验内容设计流程 | 知识综合运用 | 能力培养 | 思政教育 |
|--------------|---|-----------------|---------------------------------|
| 查阅文献与阅读文献 | 了解木材特性和木材复合材料的应用 | 查阅文献和理解文献的能力 | 环境保护,责任担当,家国情怀,科研创新精神,学以致用,热爱专业 |
| 预习实验原理和实验步骤 | 复合材料的原位制备方法 | 实验预习能力和预习报告撰写能力 | |
| 磁性木材的原位合成 | 无机复合材料的合成方法 | 实验动手能力 | |
| 木材复合材料的表征 | 傅里叶红外(FTIR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、热分析等表征仪器的原理 | 大型仪器实际使用操作能力 | |
| 表征数据的作图和谱图分析 | Origin软件的使用和波谱分析知识的运用 | 数据作图和谱图分析的能力 | |
| 完成实验数据分析与思考题 | 分析实验数据,回答思考题 | 分析和总结整体实验结果的能力 | |
| 完成实验讨论内容 | 对实验收获进行倒嚼和总结 | 总结归纳的能力 | |

2 实验试剂和仪器设备

2.1 试剂

实验所用化学试剂的名称、分子式、类别和产地列在表2。

2.2 仪器设备

实验所用仪器设备的名称、型号和生产厂家列在表3。

3 实验内容

3.1 去木质素辐射松木材的制备

天然的木材主要含有木质素、纤维素和半纤维素三大化学成分^[14]。将辐射松木材切割成尺寸为20 mm × 20 mm × 5 mm的木块试样,配置2.0 mol·L⁻¹的NaOH溶液,并将木块试样浸泡在其中,加热

至100 °C, 搅拌, 反应8 h。碱处理能减弱纤维素与半纤维素分子间的氢键作用, 并能使木质素和半纤维素之间的化学键(酯键)发生断裂, 从而把木质素从木块中脱除。同时水浴加热处理能显著增加木材基质中多糖的酶解效率, 并且能很好地溶出木质素。然后配置 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 溶液, 在100 °C的温度下, 缓慢滴加到木块中, 反应4 h后, 取出木块并用蒸馏水冲洗。 H_2O_2 在碱性条件下电离产生过氧化氢离子, 通过氧化作用使木质素苯环结构单元和侧链水解而脱除木质素。在50 °C的环境下干燥至恒重, 称量质量, 木材预处理完成。进行此步骤的主要目的是除去辐射松原木中的木质素, 扩大木材的微孔结构, 以提高磁性粒子的负载量, 继而使复合材料呈现更好的磁性。辐射松原木和去除木质素的辐射松的数码照片如图1所示。

表2 实验中所使用的化学试剂

| 名称 | 分子式 | 类别 | 产地 |
|-----------|---|-----|----------------|
| 聚乙二醇(400) | $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_n$ | 分析纯 | 天津市光复精细化工研究所 |
| 双氧水 | H_2O_2 | 分析纯 | 天津市永大化学试剂有限公司 |
| 氢氧化钠 | NaOH | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 |
| 水合肼 | $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (80%) | 分析纯 | 天津市富宇精细化工有限公司 |
| 硼氢化钠 | NaBH_4 | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 |
| 无水乙醇 | $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ | 分析纯 | 天津市光复科技发展有限公司 |
| 氯化亚铁 | $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 分析纯 | 天津市光复精细化工研究所 |

表3 实验中所使用的仪器设备

| 仪器名称 | 型号 | 生产厂家 |
|------------|---------------|-------------------|
| 真空干燥箱 | DZF-6020 | 上海福玛实验设备有限公司 |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | DHG-9145A | 上海恒科学仪器有限公司 |
| 循环水式多用真空泵 | SHZ-CD | 巩义市予华仪器有限责任公司 |
| 电子分析天平 | AR2140 | 奥豪斯国际贸易有限公司 |
| 恒温水浴锅 | KW系列 | 上海必尔得仪器实业有限公司 |
| 傅里叶变换红外光谱仪 | Nicolet IS10 | 美国Thermo fisher公司 |
| 热重分析仪 | STA6000 | 美国PerkinElmer公司 |
| X射线衍射仪 | D/max-2200VPC | 日本理学株式会社 |
| 扫描电子显微镜 | Quanta 200 | 美国FEI公司 |

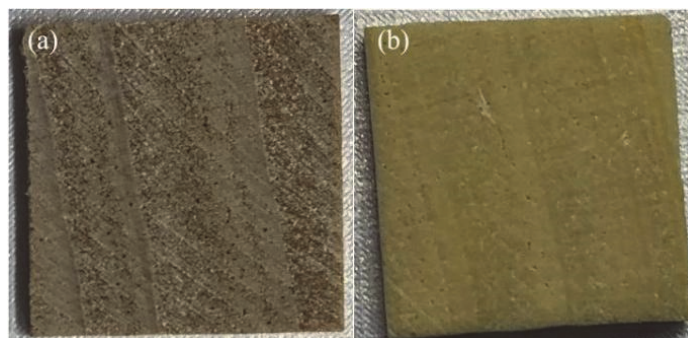


图1 辐射松原木和去除木质素的辐射松的数码照片

(a) 辐射松原木; (b) 去除木质素的辐射松

3.2 铁磁性粒子改性辐射松木材复合材料的制备

以去除木质素的辐射松木材为基体, 将其浸泡在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 溶液中, 减压抽滤8 h后继续密封浸泡在此溶液中24 h。配置 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaBH_4 的乙醇溶液(3.8 g NaBH_4 和1 L无水乙醇溶液), 并向其中滴加3 mL聚乙二醇作为分散剂。将木块试样放入上述溶液中, 并迅速减压抽滤, 反应4 h。取出木块迅速放入 45°C 真空烘箱中, 烘至恒重。另一组实验是配置 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 用 NaOH 溶液将 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液的pH调节为14, 并向其中加入适量的聚乙二醇。将上述溶液加热到 70°C , 向其中加入木块并迅速减压抽滤反应4 h。取出木块迅速放入真空烘箱中, 在 45°C 温度下干燥至恒重。分别制得以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 NaBH_4 为还原剂的金属铁磁性粒子改性的辐射松木材复合材料。

3.3 铁磁性粒子改性辐射松木材复合材料的表征

木材样品的FTIR光谱图测试是使用Nicolet 510光谱仪, 扫描范围为 $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。木材样品的晶体结构通过X射线衍射仪进行测试分析(XRD, 型号D/MAX-3B, Rigaku), 在1200 W和40 kV下使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 1.5418 \text{ nm}$), 2θ 扫描范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用扫描电子显微镜(SEM, 型号Quanta 200, FEI)观察木材样品的内部形貌。使用热重分析仪(型号STA6000, PerkinElmer Company)测试木材样品的热性能, 在 N_2 气氛($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)和 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 线性加热速率下进行, 升温范围为 $50\text{--}800^\circ\text{C}$ 。

3.4 铁磁性粒子改性辐射松木材复合材料的FTIR表征分析

图2(a)–(d)分别给出辐射松原木, 去除木质素后的辐射松, 以 NaBH_4 为还原剂的去木质素复合材料和以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂的去木质素复合材料的红外谱图。在图中 3410 cm^{-1} 处的强吸收带归属于O—H伸缩振动峰, 在 2920 cm^{-1} 的吸收对应于脂肪族碳的C—H振动, 1710 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 处的谱带分别属于木质素的C=O伸缩振动、共轭羰基的伸缩振动和芳香环的伸缩振动峰。低于 1460 cm^{-1} 的峰归属于木材的指纹区, 是木质素和各种碳水化合物的伸缩振动。与辐射松原木比较, 去除木质素的辐射松在 1710 cm^{-1} 的C=O的伸缩振动峰消失。原因是由于碱处理水解了木质素和半纤维素之间的酯键。红外分析证实预处理过程可以有效地去除辐射松原木中的木质素。

在 Fe_3O_4 体系中, Fe—O键的特征吸收带在 570 cm^{-1} 和 375 cm^{-1} 处。以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂的去木质素复合材料在 570 cm^{-1} 处有明显的谱带, 这归属于Fe—O的伸缩振动, 而以 NaBH_4 为还原剂的去木质素复合材料在此处平缓无明显峰位。FTIR分析证实了以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂的金属铁改性木材复合材料中的铁单质已部分被氧气氧化。通过比较分析证实制备铁单质, 选用以 NaBH_4 为还原剂的反应体系更适合。

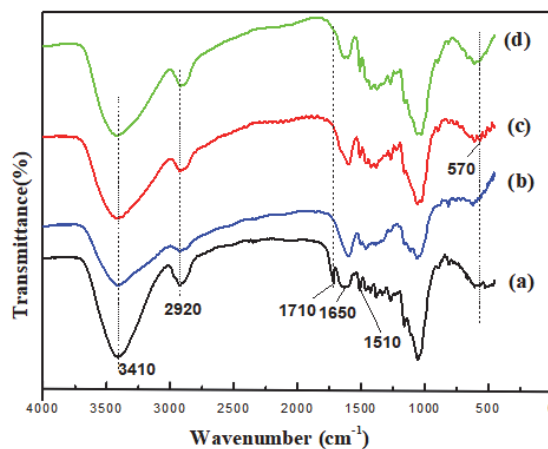


图2 木材样品的红外光谱图

(a) 辐射松原木; (b) 去除木质素的辐射松;

(c) 以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂的去木质素复合材料; (d) 以 NaBH_4 为还原剂的去木质素复合材料

3.5 铁磁性粒子改性辐射松木材复合材料的XRD表征分析

图3(a)–(c)分别给出去除木质素的辐射松木材,以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性后的辐射松木材复合材料和以 NaBH_4 为还原剂改性后的辐射松木材复合材料的XRD谱图。辐射松木材主要由木质素、纤维素和半纤维素组成,其中半纤维素和木质素都是非晶态结构。所以在去除木质素辐射松木材的XRD表征中两种主要的木材组分半纤维素和木质素是无定形结构,但纤维素既有非晶态区,也有晶态区。依据图3中纤维素的XRD标准谱图JCPDS: 50-2241可知 2θ 值在 16° 的峰值归属于纤维素的(101)晶面, 22.3° 处的衍射峰归属于纤维素的(202)晶面。

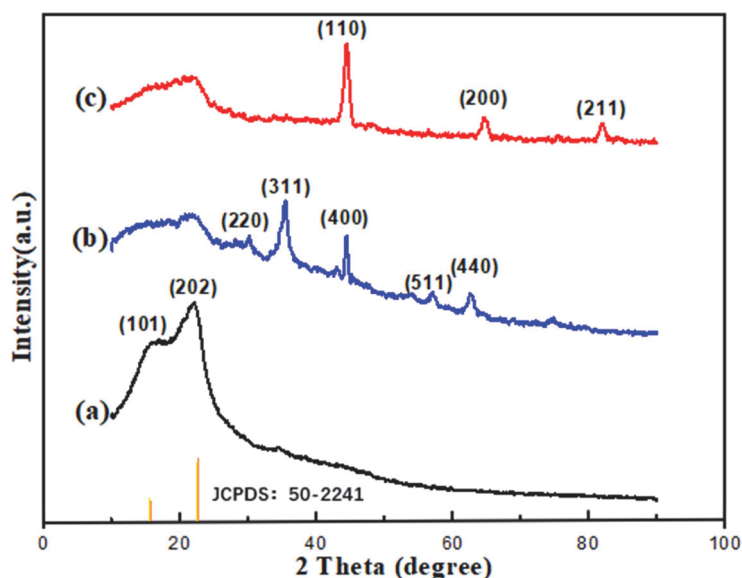


图3 去除木质素辐射松与改性辐射松复合材料的XRD图谱

(a) 去除木质素辐射松木材; (b) 以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为还原剂的改性辐射松木材;
(c) 以 NaBH_4 作为还原剂的改性辐射松木材

在 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性后的辐射松木材复合材料的XRD谱图中,与辐射松原木对比新增加的 2θ 值为 44.6° 处的衍射峰是单质铁的特征峰; 2θ 值为 35.5° 的衍射峰对应 Fe_2O_3 的(311)晶面,在 2θ 为 30.1° , 57.1° , 62.7° 的衍射峰分别对应 Fe_3O_4 的(220)、(511)和(440)晶面,XRD表征说明以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂的铁粒子改性木材中的铁被氧化了。这是因为还原剂 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中是以水做溶剂,由于水相的还原环境,在干燥过程中使活泼的铁粒子不可避免地发生氧化。依据以上分析可知,以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂的产品中铁被氧化了,否定了以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂制备铁单质改性磁性木材复合材料的可行性。在以 NaBH_4 为还原剂改性后的磁性木材复合材料的XRD谱图中, 2θ 值分别为 44.6° 、 64.5° 和 81.6° 的衍射峰分别对应铁单质的体心立方晶面(110)、(200)和(211),与单质铁的标准衍射图谱相符。XRD表征证实了以 NaBH_4 为还原剂制备磁性木材复合材料的可行性。

3.6 铁磁性粒子改性辐射松木材复合材料的SEM表征分析

图4是辐射松原木和改性木材复合材料的SEM谱图,图4(a)和(b)是辐射松原木的内部形貌,图4(c)和(d)是以 NaBH_4 为还原剂改性木材复合材料的内部形貌,图4(e)和(f)是以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性木材复合材料的内部形貌。从图4(a)和(b)可以观察到木材有着十分明显的纹理特征,而且还有明显的微槽结构和光滑的管腔壁。从图4(c)和图(d)中可以看到, NaBH_4 为还原剂改性的金属铁粒子形貌呈现方片状,且均匀的沉积在木材内部。图4(e)和(f)中显示了 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性的金属铁粒子形貌呈现不规则的圆片状,且有一定程度的团聚。

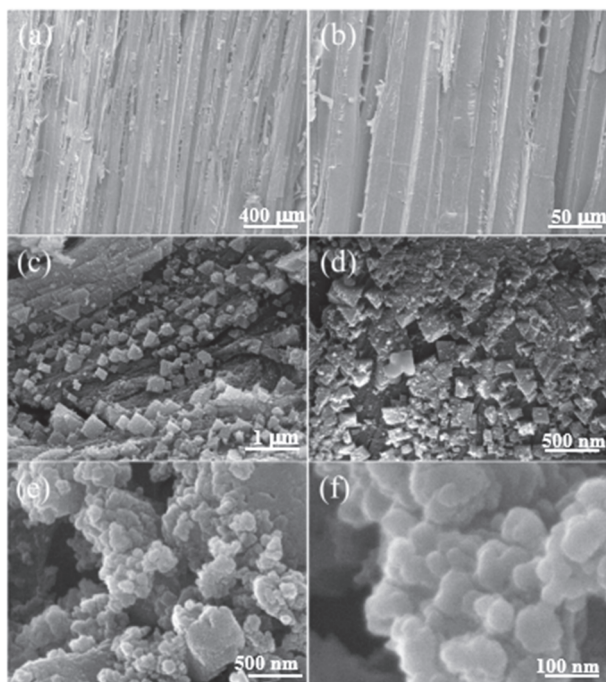


图4 辐射松原木和磁性辐射松的SEM图

(a, b) 辐射松原木; (c, d) 以 NaBH_4 为还原剂改性的磁性辐射松;
(e, f) 以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性的磁性辐射松

3.7 铁磁性粒子改性辐射松木材复合材料的磁性演示

图5是金属铁改性的磁性木材样品的实物图。图5(a)和(b)是以 NaBH_4 为还原剂改性的去木质素磁性辐射松，图5(c)是以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性的去木质素磁性辐射松。从图中可以看到，所制备的磁性木材都呈现黑色。以 NaBH_4 为还原剂改性的磁性去木质素辐射松面积小的一面和面积大的一面都可以被永磁体牢固地吸引并轻松地提起来，而以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性的磁性去除木质素辐射松只有面积大的一面可以被永磁体吸引并提起来。对比于以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性的磁性去除木质素辐射松，以 NaBH_4 为还原剂改性的磁性去除木质素辐射松展示了更优异的磁性能，这也证实了 NaBH_4 为还原剂改性去除木质素辐射松的可行性。

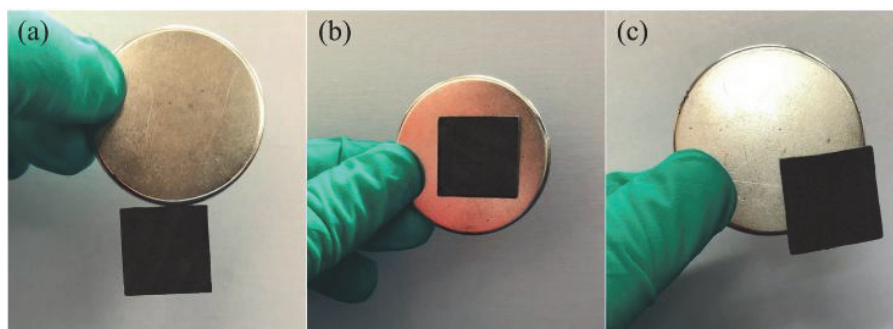


图5 磁性木材样品的数码照片

(a, b) 以 NaBH_4 为还原剂改性的磁性辐射松; (c) 以 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂改性的磁性辐射松

4 教学建议

科研技能训练课程是我校化学专业学生提升化学实验技能的必修课程，其学时为40学时，完成

2个实验项目。本课程是大一、大二的基础实验课与大四学年毕业设计承上启下的衔接实践课程,为大四毕业设计的顺利完成奠定了科研基础。课程设计依据学生能力强弱搭配进行分组,3-4人一组,组内成员明确分工,协同合作进行实验。教学内容建议第一步骤从布置思考题和查阅文献开始,比如设置木材的组成和特点、木材对于环境保护的重要性、磁性木材复合材料对于抗电磁辐射应用领域的优点等问题,使学生有目标地搜索文献,锻炼学生独立查阅文献、阅读文献和解决问题的能力;第二步骤建议预习实验原理和实验内容,书写预习报告(学生课下完成);第三步骤建议进行磁性木材复合材料的原位合成实验(实验室完成);第四步骤建议对木材复合材料进行表征(仪器分析室完成),并用Origin软件对数据作图;第五步骤建议对表征结果进行分析和比较,得出实验结论,完成思考题(学生课下完成);第六步骤建议以毕业论文形式撰写实验总结报告(学生课下完成),最后各小组以讲解PPT形式对实验结果和收获进行汇报,至此一个完整的科研技能训练课程实验内容全部完成。

5 结语

本实验整个设计流程与指导大四毕业论文和培养研究生相似,从查阅文献直到实验总结报告完成,使学生团队间协调合作能力、实验动手能力、仪器测试表征和数据分析能力、论文撰写能力等都得到培养和提升,激发了学生对科学研究的兴趣,为学生顺利完成毕业论文和研究生阶段的科研任务奠定了坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 张旭鹏,朱刚,邓书端,李辉,张朝岭,李凯钱,邓书端. 功能材料, **2023**, No. 54, 1208.
- [2] 冷魏祺,何盛,张雪峰,翟胜丞,王新洲,潘彪,石江涛. 林业工程学报, **2021**, No. 6, 35.
- [3] 徐林诺. 四川环境, **2023**, No. 42, 241.
- [4] 王汉伟,孙庆丰,盛成皿. 科技导报, **2017**, No. 35, 71.
- [5] 蒋英秋. MXene/木质基复合材料的构建及其电磁屏蔽性能研究[硕士学位论文]. 杭州:浙江农林大学, 2019.
- [6] 改善生态环境就是发展生产力. [2023-10-15]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1741864415079313772&wfr=spider&for=pc>
- [7] 杨占会,许家喜. 大学化学, **2020**, *35* (7), 99.
- [8] 章平平,甘莉,田丽,丁宗庆,唐传球. 化学教育(中英文), **2022**, No. 43, 9.
- [9] 黄现强,刘森,张棣,辛纳纳,申国栋,龚树文,薛泽春,李会峰. 化学教育(中英文), **2022**, No. 43, 50.
- [10] 勾国鸿,张根林,童延斌,王荣杰,陈良,党艳艳. 大学化学, **2021**, *36* (3), 2010041.
- [11] 王琛,梁晶,马剑锋. 林区教学, **2023**, No. 7, 30.
- [12] 孙浩,侯美静,王华子,凡素华,武海. 大学化学, **2022**, *37* (10), 2204077.
- [13] 王杰,白雪,吉聪,陈刚,陈飞. 电子元件与材料, **2021**, No. 40, 975.
- [14] 王宁,张妍,夏兆鹏,刘亚亚,潘佳俊,刘雍,王亮. 林业科学, **2022**, No. 58, 148.