

竹炭微观构造形貌表征

张东升¹ 江泽慧² 任海青² 陈晓红³

(1. 国际竹藤网络中心, 北京 100102; 2. 中国林业科学研究院, 北京 100091; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要 对竹炭的微观结构, 包括炭化前后的整体形貌特征、竹炭外表面形貌特征、竹炭薄壁组织构造、竹炭维管束构造进行了表征; 并且对四种竹材制备的竹炭微观构造特征进行了比较。结果表明竹材炭化过程是典型的固相炭化过程, 炭化后竹材的外表面仍然保留着竹材表皮粗糙不平的颗粒状态, 继承了竹材的多孔状和各向异性构造特征, 但是竹炭基本组织细胞的细胞壁间隙消失, 细胞壁变薄; 四种竹炭在构造上表现出一定的差异性。

关键词 竹材; 竹炭; 微观结构

Characterization of the Micro-structure of Bamboo Charcoal

Zhang Dongsheng¹ Jiang Zehui² Ren Haiqing² Chen Xiaohong³

(1. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China; 2. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The micro-structure of bamboo charcoal including scale face, the fundamental system and vascular system and so on was characterized by SEM during the converse process of bamboo to charcoal, and the micro-structure of four kinds of bamboo charcoal was compared. The results showed that bamboo carbonization process is typical solid one. Bamboo charcoal basically kept the honeycomb character and anisotropy microstructure of bamboo. The out surface of bamboo charcoal still remain rough and irregular. However, the gap of fundamental issue cell wall disappeared and the cell wall became thin. The micro-structure showed that there were some differences among four species of bamboo.

Key words Bamboo; Bamboo charcoal; Micro-structure

由于竹材生长快, 繁殖能力强, 容易更新, 且以竹材为原料生产的竹炭品质高、细密多孔、比表面积大、吸附力强等特点。竹炭作为生物质炭材料的一种, 具有深远的应用和研究价值, 目前除被用作烧烤材料外还被用来作为功能性材料制备过程中的模板材料、生物体前驱体材料、

多孔材料、吸附材料、抗辐射、电磁波屏蔽素材及某些高新技术领域等^[1~13]。作为此方面的应用, 其微观构造具有决定性的意义, 因此对竹炭的构造特征研究极其重要。从20世纪90年代起, 国内外对竹炭的表观形貌、微观结构、孔隙构造进行了一定研究, 但是缺乏对竹炭微观构造和炭化前后在构造上的变化这方面的深入研究, 因此本文对炭的微观构造和不同品种竹材炭化前后表观形貌进行了比较研究。

收稿日期: 2006-6-14

基金项目: “国家林业局 948 项目“国外优良竹类植物种质资源技术创新与示范”的部分内容。

作者简介: 张东升(1974-), 男, 博士, 助理研究员, 从事生物质炭材料加工与利用方面研究。E-mail: zhangds@icbr.ac.cn

1 材料的制备和表征

1.1 材料的制备

将毛竹 (*Phyllostachys heterocycla* var. *pubescens*)、箬竹 (*Bambusa arundinacea*)、麻竹 (*Dendrocalamus latifloeus*) 及绿竹 (*Dendrocalamopsis oldhami*) 四种竹材的不同部位和不同年龄试样加工成块状竹片放入管式电炉中, 在氮气保护下开始升温, 本试验采用的工艺参数: 气氛: 99.9% 的氮气气氛保护。

温度: 升温速率为 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气流量 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当温度升到 120°C 时, 恒温 0.5 h, 然后以 $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率, 升至设定炭化温度(见图1)。

炭化温度: 分别为 500°C 、 750°C 和 1000°C

保温时间: 90 min

冷却速度: 在氩气保护下, 关掉电源, 自然冷却。

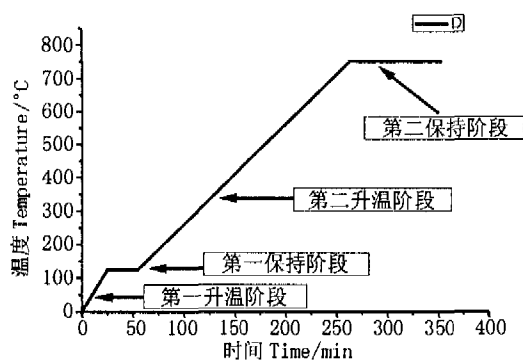


图1 炭化升温速度

Fig. 1 Temperature vs time of carbonization

炭化装置(图2)主要由三部分组成: 加热系统、控温系统和保护性气体控制系统。加热系统所用设备为高温电阻炉, 型号为北京试验电炉厂 SGZ-8-13, 额定功率为 8 kW, 额定温度为 1300°C 。控温系统所用的控温仪器为 KWD-201 温度自动控制装置, 保护性气体控制系统可以提供 Ar 和 N_2 等气体同时还可以控制气体的流量和速度。

1.2 材料的微观构造表征和性能测试

1.2.1 微观构造表征 竹炭微观构造的观测采用场发射环境扫描电子显微镜(XL30 ESEM-FEG, 美国 FEI 公司)直接观测其新鲜

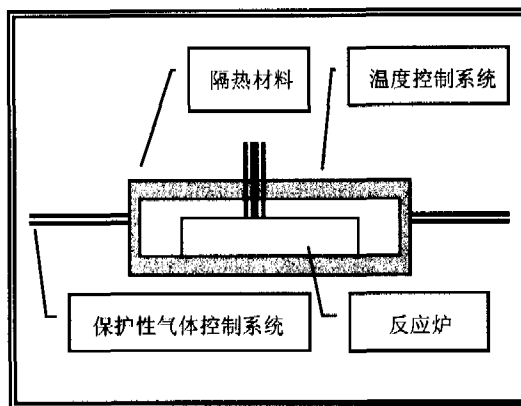


图2 炭化装图

Fig. 2 Schematic diagram of carbonization apparatus

断面形貌。测试条件: 电压为 20 kV, 电流为 $80 \mu\text{A}$, 倾斜为 0, 信号接收为 200 s。

1.2.2 组织比量测试 竹炭的组织比量分析采用德国 Leica 公司生产的 Q550 图像分析仪附带的软件通过对竹炭 SEM 照片的形态定量来测定竹炭的组织比量。

2 结果与讨论

2.1 竹炭整体形貌特征

竹炭作为植物类炭材料的一种, 其炭化是典型的固相炭化过程, 表现为竹材炭化后形成的竹炭在构造上既有继承也有变化, 图3为毛竹竹炭扫描照片, 从图中可以发现竹炭保持了竹材微观构造的基本特征, 能够清晰的确定出竹材微观构造的薄壁组织和维管束组成部分, 并且继承了竹材构造的各项异性构造特性和多

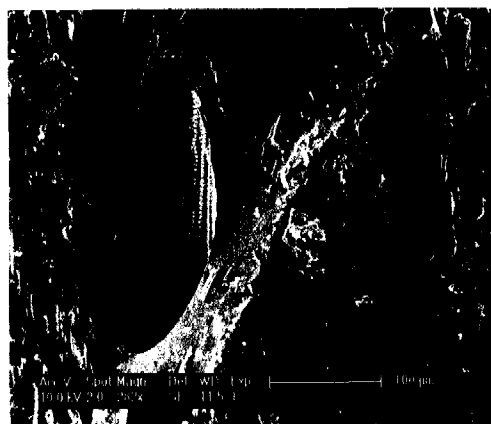


图3 毛竹竹炭微观构造环境扫描电镜照片

Fig. 3 SEM image of Moso bamboo charcoal

孔状孔结构。据研究炭化后,竹炭同竹材相比也发生了较大的变化,表现为炭化后竹炭横切面变得光滑平整,轮廓清晰,部分表皮细胞和胞间层细胞被烧掉,构成维管束的纤维帽、维管束鞘、木质部和韧皮部全部被炭化形成光滑的整体表面,其纤维帽、维管束鞘、木质部和韧皮部的界限轮廓完全消失^[14~18],本研究以下分别对竹材炭化后各个部位的变化进行了比较。

2.2 竹炭外表面形貌特征

竹材在颗粒状物的外表面上覆盖着一层胶

状物质,这层胶状物质的根部连成一体(图4a),正是由这胶状物层与茎外表面的角质层一起构成了一个致密的、具有高度不透水性的保护层,在植物生长过程中起到保护植株、防止病虫害及减少体内水分蒸发等作用,(而凸起的部分则可起到减少外力对外表面伤害的缓冲作用)。炭化后竹材的外表面仍然保留着粗糙不平的颗粒物质,这些颗粒状物的分布有些地方较密集,有些地方较稀疏,中间交叉分布着一些深浅不一的凹痕(图4b)。

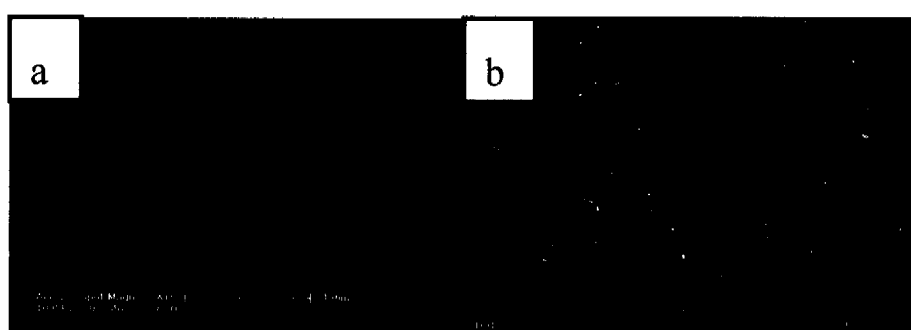


图4 毛竹竹材与竹炭外表面SEM照片

(a)竹材;(b)竹炭

Fig. 4 SEM image of Moso Bamboo and bamboo charcoal surface

(a)Bamboo; (b)Bamboo charcoal

2.3 竹炭薄壁组织构造

竹材基本组织主要分布在维管束系统外围,起填充材料的作用,是竹材构成中的基本部分。这些细胞直径较大,细胞壁很薄,其所占的组织比量面积最大,基本组织主要由两种类型的薄壁细胞组成(垂直的长细胞和分散在其中的短方形细胞)。从图5a 箭竹中可以发现横切面上的薄壁细胞主要多呈圆形、蜂窝状,具有明显的细胞间隙和多层结构。炭化后从图5b 可以

发现炭化后基本组织的细胞壁间层消失,细胞壁变薄,细胞腔变大,并且细胞间隙变小,多层结构消失。

基本薄壁组织细胞大多数具有薄的胞壁,并且以许多的单纹孔彼此相通,这些单纹孔在纵长壁上占有数量的优势,而横向壁上的纹孔比较稀疏,薄壁细胞内包含一定数量的淀粉(图6a)。当炭化后淀粉颗粒由于热降解及分解作用,使其挥发,因而薄壁细胞内层则变得光滑、干净。

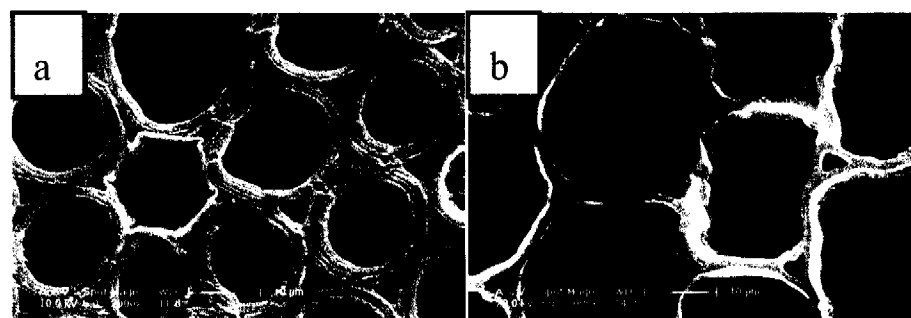


图5 箭竹竹材和竹炭基本组织电子扫描图

(a)竹材基本组织;(b)竹炭基本组织

Fig. 5 SEM image of *Bamusa arundinacea* bamboo and bamboo charcoal fundamental tissue

(a)Bamboo fundamental tissue; (b)Bamboo charcoal fundamental tissue

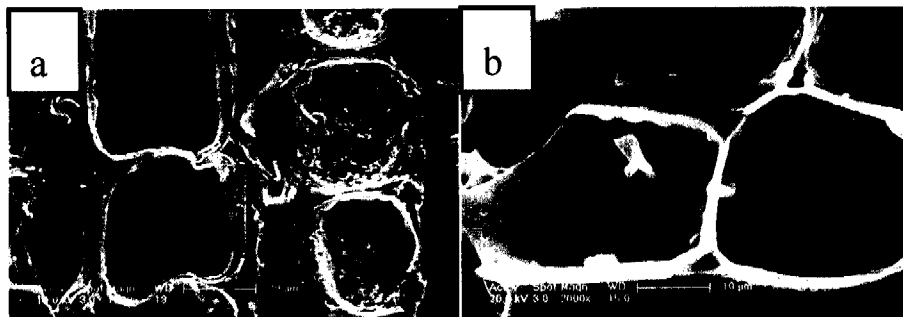


图6 籐竹竹材和竹炭基本组织电子扫描图

(a)竹材基本组织；(b)竹炭基本组织

Fig. 6 SEM image of *Bambusa arundinacea* bamboo and bamboo charcoal fundamental tissue

(a)Bamboo fundamental tissue; (b)Bamboo charcoal fundamental tissue

2.4 竹炭维管束构造

包藏于基本薄壁组织之间的维管束是竹子的通道组织与强固组织,其有纵向平行分布的纤维构成。纤维是竹材构造中的一类特殊细胞,其特点是形长,在横切面上表现为细胞壁很厚,图7a是籐竹维管束纤维鞘纤维细胞,炭化前表现为纤维细胞与纤维细胞有明显的胞间层。图7b为籐竹竹炭纤维鞘部分扫描电镜图,从图中

可以发现炭化后纤维鞘部位虽然也产生了部分孔隙,但是仍然维持相对密实的状态,并且细胞间层消失。

图8a为毛竹维管束组织纤维股纤维横切面照片,从图中可以发现竹材的纤维股纤维细胞壁有3~4层厚层构成,其各厚层间为薄层。但是炭化后同样表现为细胞壁层消失,细胞壁明显变薄。

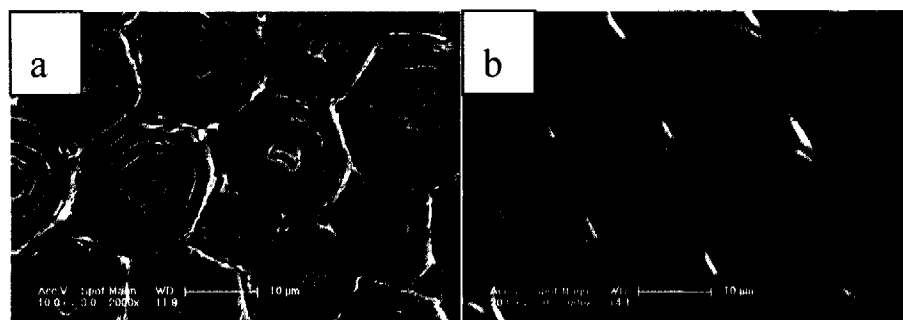


图7 籐竹竹材和竹炭维管束纤维股电子扫描图

(a)竹材；(b)竹炭

Fig. 7 Bamboo and bamboo charcoal SEM image of *Bambusa arundinacea* vascular bundle

(a)Bamboo; (b)Bamboo charcoal

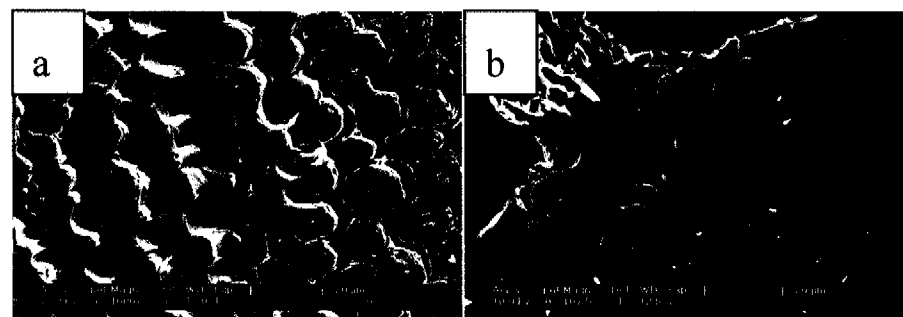


图8 毛竹竹材和竹炭维管束纤维鞘电子扫描图

(a)竹材；(b)竹炭

Fig. 8 Moso bamboo and bamboo charcoal SEM of fundamental tissue

(a)Bamboo; (b)Bamboo charcoal

2.5 四种竹炭微观构造特征研究

2.5.1 毛竹竹炭微观构造特征 图9a为毛竹竹炭的横截面扫描电镜照片,从图中可以发现炭化后毛竹竹炭变得非常规整,维管束系统均

匀的分布在薄壁组织系统内,维管束鞘部分变的很密实,维管束纤维鞘部分占到整体面积的21.56%,导管的平均直径在49.63 μm ,其面积占到整体面积的7.61%。

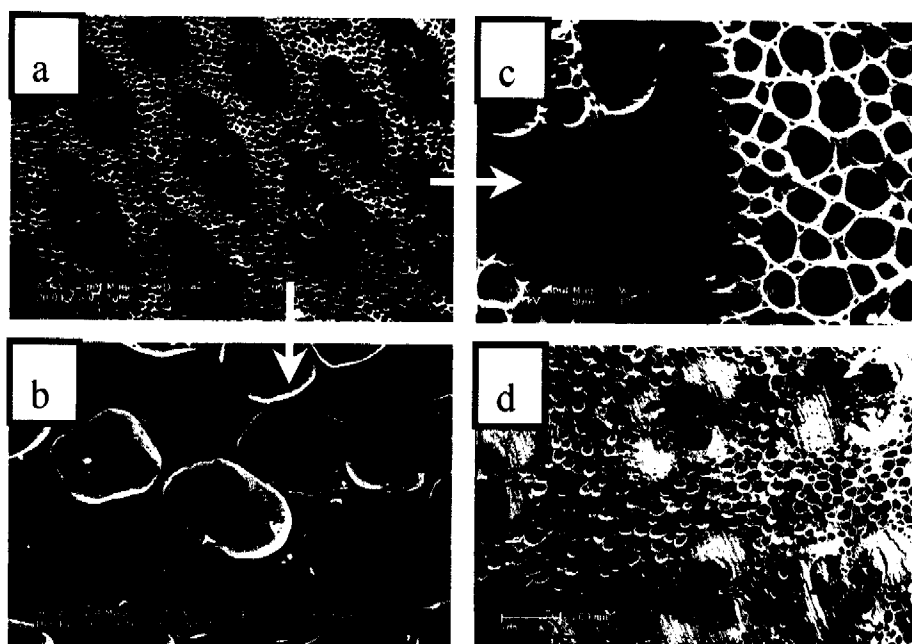


图9 毛竹竹材和竹炭环境扫描图片

(a)竹炭;(b)基本组织;(c)纤维帽;(d)竹材

Fig. 9 SEM images of Moso bamboo charcoal and bamboo

(a)bamboo charcoal; (b)fundamental tissue; (c)sclerenchymatous cell; (d)bamboo

表1 竹炭的组织比量

Tab. 1 Area rate of different tissues in bamboo charcoal

		纤维鞘 Fibrous sheath	导管 Vessel	薄壁细胞腔 Parenchyma cell cavities	薄壁细胞壁 Parenthyma cell wall
毛竹	面积(%)	21.56	7.611	16.85	36.31
<i>Phyllostachys heterocyclus</i> var. <i>pubescens</i>	直径(μm)	-----	49.63	20.25	1.86
麻竹	面积(%)	9.20	26.15	7.25	43.39
<i>Dendrocalamus latiflorus</i>	直径(μm)	-----	-----	61.39	19.15
绿竹	面积(%)	6.39	37.28	5.92	24.51
<i>Dendrocalamopsis oldhami</i>	直径(μm)	-----	-----	50.26	23.26
籼竹	面积(%)	3.51	43.31	5.94	29.06
<i>Bambusa arundinacea</i>	直径(μm)	-----	-----	56.29	18.15

图9b为毛竹竹炭薄壁细胞扫描电镜照片,从图中可以发现其孔隙构造相对较均匀,并且在薄壁细胞壁上有许多孔隙,这些孔隙有些是开孔,有些是封闭孔隙。竹炭薄壁组织的细胞

腔直径为20.25 μm ,细胞壁的厚度平均在1.8 μm ,其中炭化过程后竹材的薄壁细胞壁收缩很明显,薄壁组织占整个竹炭面积的53.16%。

2.5.2 麻竹竹炭微观构造特征 图10为麻竹

竹炭和竹材的横截面扫描电镜照片,从图中可以看出麻竹的纤维鞘的面积远小于毛竹的纤维鞘面积,其面积百分比为9.20%。麻竹作为一种丛生竹不同于散生竹毛竹之处是其在维管束的外围具有纤维股结构,纤维股有一定的孔隙构造,炭化后其孔隙构造更加发达,从图10可以

发现其孔隙直径均匀程度差,平均孔隙直径8 μm ,其直径要略微小于薄壁组织细胞腔直径,但是其细胞壁很厚,是薄壁组织细胞壁厚度的4倍。麻竹竹炭导管的平均直径为58.39 μm 同毛竹竹炭的导管直径相近,其导管所占的面积为7.25%。

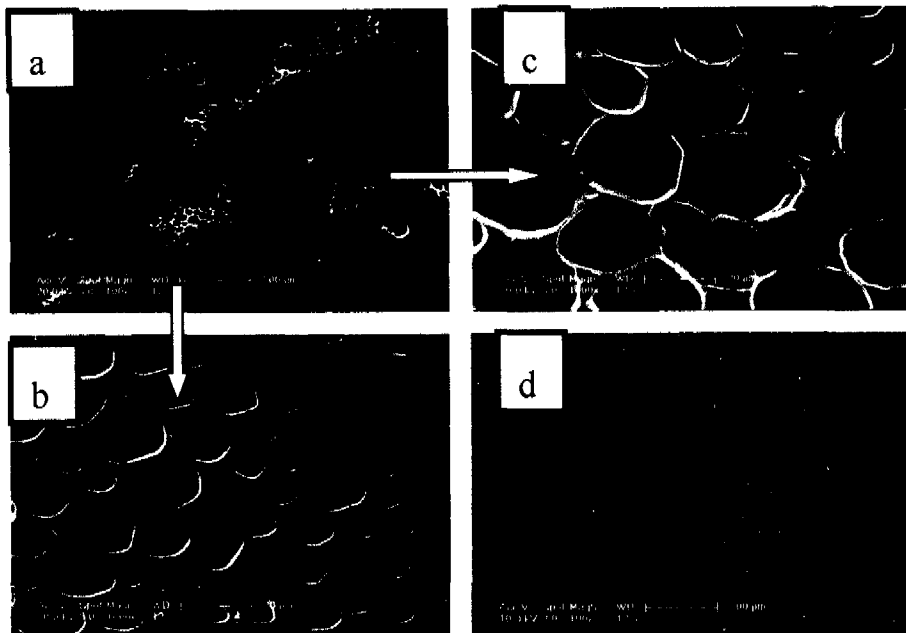


图10 麻竹竹材和竹炭环境扫描图片

(a)竹炭;(b)基本组织;(c)纤维鞘;(d)竹材

Fig.10 SEM images of *Dendrocalamus latifloesus* bamboo charcoal and bamboo

(a)bamboo charcoal; (b)fundamental tissue; (c)sclerenchymatous cell; (d)bamboo

图10b为麻竹竹炭薄壁细胞扫描电镜照片,从图中可以发现其孔隙构造相对也较均匀,并且在薄壁细胞壁上有许多孔隙,其薄壁组织细胞壁厚度很薄为0.58 μm 。竹炭薄壁细胞腔直径为22.29 μm 薄壁组织占整个竹炭面积的60%。

2.5.3 绿竹竹炭微观构造特征 图11为绿竹竹炭的横扫描电镜照片,从图中可以看出,绿竹的微观构造同麻竹相似,纤维鞘的面积百分比为6.20%。麻竹竹炭导管的平均直径为50.29 μm ,其导管所占的面积为5.92%,作为一种丛生竹同麻竹一样具有纤维股结构,炭化后纤维股形成了多孔状,但是其孔隙直径大小很不均匀,并且细胞壁的厚度也很不均匀,但是其平均厚度也是薄壁组织的3倍多。纤维股占到面积比的37.28%。绿竹竹炭的基本组织细胞腔平均孔隙直径在23.26 μm ,细胞壁的厚度0.58 μm ,

薄壁组织占整个竹炭面积的50.21%。

2.5.4 籼竹竹炭微观构造特征 图12a为籼竹竹炭的横切面扫描电镜照片,从图中可以发现籼竹竹炭的纤维鞘的面积为3.51%是四种竹材中所占的面积最小,导管的平均直径为56.26 μm ,占的面积为7.92%。籼竹材纤维股占的面积较大,占到了43.31%,并且分布很均匀,形状规则。图12b是籼竹竹炭纤维股孔隙构造电镜照片,从图中可以看出其孔隙直径大小很均匀,并且细胞壁的厚度也很均匀,厚度为1.2 μm ,同薄壁组织的厚度接近,其细胞腔平均孔隙直径为9.95 μm ,是四种竹材中纤维股部分孔隙半径最大的竹炭。图12c为籼竹竹炭薄壁组织的扫描电镜照片,其薄壁组织细胞腔平均孔隙直径在18.15 μm ,细胞壁的厚度1.01 μm ,薄壁组织占整个竹炭面积的50.89%。

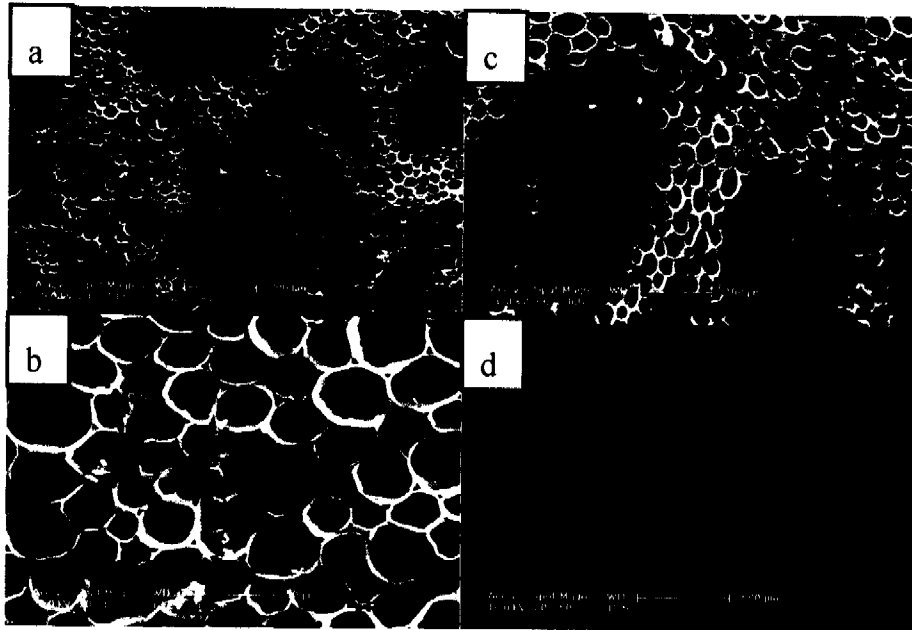


图 11 绿竹材和竹炭环境扫描图片

(a)竹炭;(b)基本组织;(c)纤维帽;(d)竹材

Fig. 11 SEM images of *Dendrocalamopsis oldhami* bamboo charcoal and bamboo
(a)bamboo charcoal; (b)fundamental tissue; (c)sclerenchymatous cell; (d)bamboo

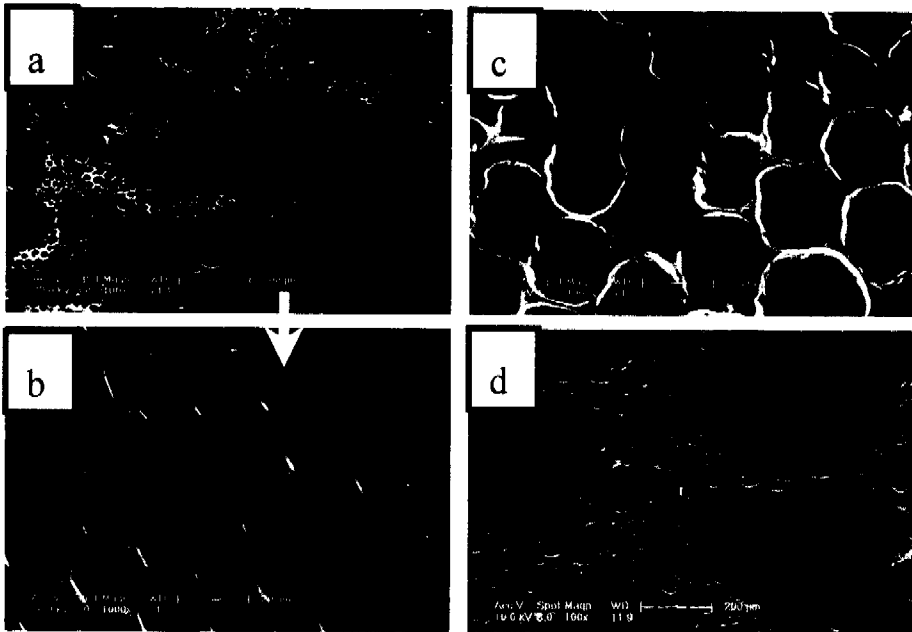


图 12 箭竹竹材和竹炭环境扫描图片

(a)竹炭;(b)基本组织;(c)纤维帽;(d)竹材

Fig. 12 SEM images of *Bambusa arundinacea* bamboo charcoal and bamboo
(a)bamboo charcoal; (b)fundamental tissue; (c)sclerenchymatous cell; (d)bamboo

3 小 结

(1)竹材炭化过程是典型的固相炭化过程,

继承了竹材基本的构造特征。

(2)炭化后竹材的外表面仍然保留着竹材表皮粗糙不平的颗粒状态。

(3)竹炭基本组织细胞的细胞壁间隙消失,

细胞壁变薄,细胞腔变大,并且细胞间隙变小。炭化后,薄壁细胞内侧淀粉颗粒挥发则薄壁细胞内壁变的光滑、干净。

(4)竹材的纤维鞘炭化后虽然也产生了部分孔隙,但是仍然维持相对密实的状态,并且细胞间层消失,竹材的纤维股纤维细胞壁有3~4层厚层构成,其各厚层间为薄层。炭化后表现为细胞壁层消失,维细胞壁明显变薄。

(5)四种竹炭微观构造特征研究表现为毛竹纤维鞘占的面积最大为21.56%。麻竹纤维股细胞壁很厚,是薄壁组织细胞壁厚度的4倍。绿竹其薄壁组织细胞壁厚度很薄为0.58 μm。籼竹纤维鞘占的面积最小为3.51%,其纤维股细胞腔平均孔隙最大,直径为9.95 μm。

参 考 文 献

- [1] 江泽慧.世界竹藤[M].辽宁:辽宁辽宁科学技术出版社,2002,3~19
- [2] 江泽慧.中国林业工程[M].济南:济南出版社,2002,189~196
- [3] 江泽慧.竹炭和竹醋液的机能与科学—2001年国际竹炭竹醋液学术研讨会论文集[D].北京:中国林业出版社,2001
- [4] 江泽慧,张东升,费本华等.炭化温度对竹炭微观结构及性能的影响[J].新型炭材料,2003,27(3):15~20
- [5] 张刚生.生物矿物材料及仿生材料工程[J].矿产与地质,2002,16(2):98~102
- [6] 姚康德,沈 锋.生物材料的仿生构思[J].中国工程科学,2000,2(6):16~20
- [7] 钦征骑.新型材料手册[M].南京:江苏科技出版社,1996
- [8] 黄 彪,尚 愚.功能性木质炭素新材料的研究与开发[J].新型炭材料,2004,(19)2:151~157
- [9] Singh M, Salem JA. Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors [J]. J Eur Ceram Soc, 2002,22(14~15):2709~2717
- [10] Shin DW, Park SS, Choa YH, et al. Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal [J]. J Am Ceram Soc, 1999,82(11):3251~3253
- [11] 康飞宇.日本的炭素材料研究活动[J].新型炭材料,1998,13(1):75~78
- [12] 王西成,田 杰.陶瓷化木材的复合机理[J].材料研究学报,1995,10(4):435~440
- [13] 乔冠军,金志浩.用木材制备生物结构陶瓷[J].材料导报,2003,17(4):66~69
- [14] 张文标.竹炭生产和应用[J].竹子研究汇刊,2001,20(2):49~53
- [15] K yotani T. Control of pore structure in carbon [J]. Carbon, 2000,38(2):69~86
- [16] 张齐生.中国竹类资源的有效利用及展望,2001年国际竹炭竹醋液学术研讨会论文集[D].2001
- [17] 邱玉桂,林鹿,郑志彤.茶秆竹茎秆表皮层的SEM-EDAX研究[J].中国造纸学报,2002,17(1):1~5
- [18] 杨世杰.植物生理学[M].北京:科学出版社,2000