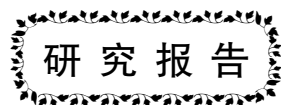


doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2015.04.001



扫描热显微镜技术在生物质微观特性研究中的应用



XU De-liang

徐德良^{1,2}, 付鑫¹, 徐朝阳¹, 王思群^{2*}, 孙军¹, 周定国¹

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037;

2. 美国田纳西大学再生炭中心, 田纳西州 诺克斯维尔 37996-4570)

摘要: 为了探讨生物质材料微观导热性能,以红橡和稻草为研究对象,使用扫描热显微镜技术(SThM)研究2种生物质材料细胞壁层级的微观传热特性及微观结构特性。研究表明,SThM的热传导模式可以对生物质细胞结构进行较好的扫描成像,2种生物质细胞壁在横切面的导热特性近似,即细胞壁的胞间层(CML)导热性能明显低于S2层导热性能,电流值相差1 μA 左右。

关键词: 扫描热显微镜技术;稻草;红橡;细胞壁;传热特性

中图分类号: TQ35;TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2015)04-0001-07

引文格式: 徐德良,付鑫,徐朝阳,等.扫描热显微镜技术在生物质微观特性研究中的应用[J].林产化学与工业,2015,35(4):1-7.

Micro Characteristics of Biomass Investigated by Scanning Thermal Microscopy

XU De-liang^{1,2}, FU Xin¹, XU Chao-yang¹, WANG Si-qun²,
SUN Jun¹, ZHOU Ding-guo¹

(1. College of Materials Science & Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Center for Renewable Carbon, University of Tennessee, Knoxville 37996-4570, USA)

Abstract: The application of scanning thermal microscopy (SThM) technique in the studies of bio-composites interface characteristics and the thermal conductivity characteristics in micro-scale of biomass materials was discussed using red oak and rice straw cell as research objects. The results indicated that the thermal conductivity mode of SThM could imaged the microstructure of biomass cell very well, and the thermal conductivity characteristics of these two biomass were similar. This showed that the thermal conductivity of S2 layer was higher than that of middle lamella of cell wall (CML).

Key words: SThM; rice straw; red oak; cell wall; thermal conductivity properties

近几年随着研究手段的不断发展,在微观层面分析生物质材料的微观性能也从较早的光学显微成像定性分析,发展到当前在微米、亚微米甚至纳米尺度研究材料的物理特性。代表性的研究应用如纳米压痕技术在生物质及其复合材料微观力学性能研究中的应用,该技术通过材料微观力学特性的分析来研究复合材料的界面特性以及材料宏观力学行为的微观机理^[1]。导热特性是材料的重要性质之一,仅与其自身特性有关,材料的导热特性能很好地反映材料组成成分、空间结构等方面的性质。生物质类材料是典型的多孔材料,宏观条件测定的生物质材料导热系数,应定义为“有效导热系数”^[2]。该系数表征的是生物质材料本身及其孔隙结构中的液体及气体的综合传热特性,此系数仅能从一定程度上反映

收稿日期:2014-05-04

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助(2012BAD24B0304);江苏省自然科学基金(BK20130971);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(201410298017Z)

作者简介:徐德良(1981—),男,江苏赣榆人,助理研究员,博士生,主要从事生物质材料及生物质能研究工作

* 通讯作者:王思群,教授,博士,博士生导师,主要从事生物质及生物质复合材料研究;E-mail:swang@utk.edu。

生物质材料自身的导热性能。随着诸如生物质能利用技术中的生物质快速热裂解技术及生物质纳米材料技术的快速发展^[3],生物质材料的加工与应用对在微观尺度下确定仅与材料本身组分有关的物性提出了要求。扫描热显微镜技术(SThM)是在微观尺度测量材料热物性的有效手段,此技术是基于隧道显微镜技术和原子力显微镜技术发展而来,其原理是通过对材料表面的温度分布和导热特性分布进行扫描成像,该技术可以用于微观层面分析材料表面的局部传热特性的研究工作中^[4-5]。将 SThM 技术用于生物质及生物质基复合材料微观特性的研究国内尚未见报道。而近几年国外已有学者将该技术用于木质材料的研究工作中,最早是 2008 年 Konnerth 将该技术用于研究胶黏剂在木材细胞壁中的渗透性。研究表明微观尺度下由于木材细胞壁物质与胶黏剂导热特性的差异,SThM 扫描图可以很好地区分胶黏剂与木材结构,在胶黏剂与木材细胞壁的过渡区存在着很明显的材料导热性能梯度曲线,通过此结果可以研究胶黏剂在木细胞中的渗透性^[6]。2009 年 Lee 等对纤维增强聚丙烯(PP)材料中通过溶剂法制取的纤维素纤维与 PP 结合界面进行了 SThM 扫描成像,通过扫描结果确定了 PP 与纤维的界面宽度^[7]。2013 年 Vay 等以山毛榉为试样,使用 SThM 技术分析研究了木纤维细胞细胞壁的导热特性,其研究结果表明在木纤维横切面细胞壁的 S2 层导热能力要强于中间层(CML);而在纵切面 S2 层和中间层的导热能力近似。Vay 等认为造成木材细胞各部分结构导热特性差异的主要原因是在各层中纤丝排列的角度造成,平行纤丝方向的导热能力通常要大于垂直纤丝方向的导热能力^[8]。本研究选用稻草秸秆与红橡木作为试样,使用 SThM 技术对试样的横切面进行热扫描成像,通过扫描结果分析稻草秸秆的微观细胞构造,探讨稻草秸秆细胞与木材细胞的细胞壁热传导特性。

1 实 验

1.1 扫描热显微镜设备及原理

SThM 测试系统组成如图 1 所示,将热扫描探头替代常规的原子力显微镜(AFM)探头用作惠斯通电桥的一条支路。SThM 的探头前端半径 100 nm 左右,探头空间分辨率(Thermal spatial resolution) < 100 nm。在热扫描过程中,热扫描探头同时作为加热扫描区域的加热元件和测量扫描区域温度的温度探头。SThM 有 2 种扫描模式,分别是热力模式(TCM)和热传导模式(CCM)。TCM 模式下,探头在扫描试样表面时,给探头施加恒定电流,探头加热试样表面的同时测定试样表面的温度,根据温度的差异对试样表面进行成像。CCM 模式下,探头在扫描试样表面时,保持探头的温度不变,而探头接触材料表面的热传导特性变化时,探头传导给试样表面的热流量发生变化。传导热量的变化将引起探头的温度变化,探头温度变化造成的电阻变化将改变电桥的平衡,进而产生“SThM Error”信号,即 CCM 获得的热扫描图反映了试样表面导热特性的变化。

1.2 实验原料

稻草,当年生,江苏省赣榆县,扫描部位取稻草根部以上第 2 节;木材试样采用红橡(45 年生),美国田纳西,在第 35 年轮处切取实验试样。

1.3 实验仪器

XE-100 型原子力显微镜,韩国 Park 公司;LKB-2188 型超薄切片机,瑞典。

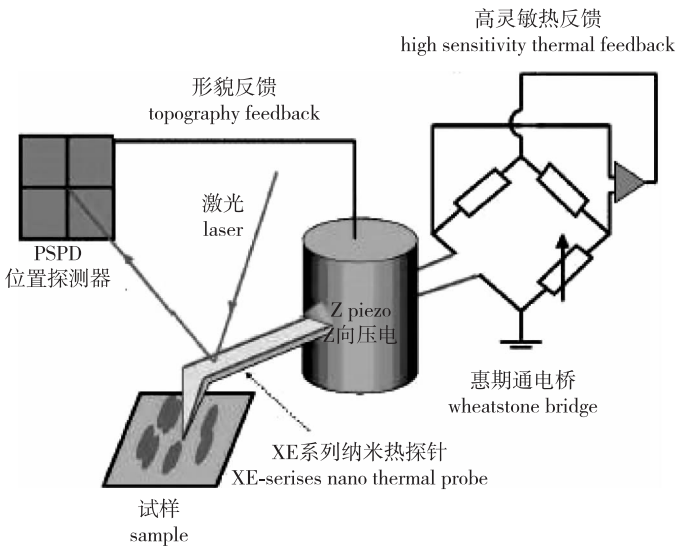


图 1 SThM 系统组成图 (Park 公司)

Fig.1 Schematic diagram of the SThM system (Park Corp.)

1.4 试样制备

1.4.1 稻草 SThM 对扫描试样表面光滑度要求很高,局部的粗糙度超过 30 nm 时便会对扫描结果产生噪音^[9],因此试样必须进行显微切片处理。为了使稻草试样能进行显微切片,对稻草试样使用环氧树脂(Spurr 树脂)^[10]进行包埋。考虑到直接用树脂包埋,树脂渗透进细胞后有可能对扫描结果造成影响。将稻草使用塑料薄膜塑封后再使用树脂进行包埋^[11]。

1.4.2 木材 在木材试样的制备过程中,首先切取 7 mm(径向)×7 mm(弦向)×15 mm(轴向)左右的小木块,然后将木块的上半部分切成锥形,锥形顶端尺寸在 1 mm(弦向)×3 mm(径向)左右。木块可直接固定在切片机上,因此在制样过程中不需要进行包埋。将木材试样和包埋好的稻草样品使用切片机进行显微切片,先用玻璃刀以每次 500 nm 的厚度对试样的表面进行切片,再用钻石刀以每次 100 nm 的厚度切片。通过钻石刀切片后,试样表面足够平滑,可以满足 SThM 探头的扫描要求。将切片好的试样使用胶水固定到圆形金属片上,试样即可以装载到 AFM 的 SThM 探头下,准备扫描。

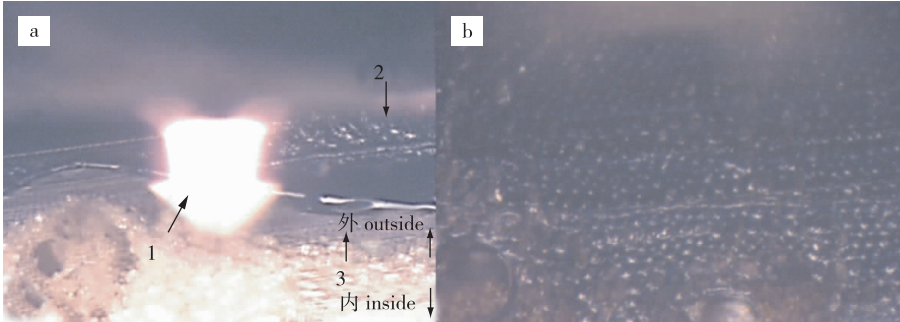
1.5 SThM 热扫描

选用 SThM 的 CCM 模式进行扫描,即探头电流大小与材料导热能力成正比,进而通过探头电流(Probe Current)大小获得试样表面的导热特性信息。为分析试样形貌结构,SThM 同时采用 AFM 成像通道,获得 AFM 形貌图。使用 SThM 扫描稻草和红橡的细胞区,扫描尺寸为 45 μm×45 μm。XE-100 自带 XEI 分析软件,使用线形分析(Line Profile),获得的分析结果可以读取所取线段的长度及对应点在形貌图上的形貌高低和探头电流图上的电流大小。

2 结果与讨论

2.1 扫描试样细胞微观构造

为调节探针扫描位置,扫描热显微镜装配有光学显微镜镜头,图 2(a)为光学显微镜镜头下的稻草横切面图。从图中可以看出稻草从外表皮开始向内表皮过渡,首先是一细胞结构和尺寸的致密区,此区域应为稻草纤维组织带,纤维组织带往内表皮过渡到薄壁细胞区,细胞腔由外往内逐渐变大。图 2(b)为光学显微镜镜头下的红橡横切面图,从图中可以看出红橡的横切面木射线细胞及木纤维细胞区分明显,木纤维细胞结构致密均匀。



1. SThM 探头 SThM probe; 2. 塑封薄膜 plastic film; 3. 扫描细胞区 scanning cell area
a. 稻草 rice straw; b. 橡木 red oak

图 2 材料横切面 SThM 扫描区域示意图

Fig.2 SThM scanning region of the cross section of materials

图 3(a)为 SThM 探头扫描得出的稻草试样表面形貌图和线形分析图。使用 XEI 对稻草细胞形貌进行初步分析,使用线形工具分别在靠近外表皮和靠近薄壁细胞的区域选取完整的代表性细胞,测量其尺寸。图 3(a)中使用红线取靠近外表皮的细胞,在线形分析结果中测量其长度为 6.152 μm(图 3(b));而由外向内过渡 20 μm 后,如绿线测量的代表性细胞(图 3(a)),其尺寸为 12.48 μm(图 3(c)),细胞尺寸相差 1 倍左右。从接近外表皮过渡 45 μm 后,稻草的细胞腔尺寸很大,在光学镜头下表现出

胞腔内有很多反光物质,推测其为胞腔中的侵填体或是在切片过程中填入胞腔中的碎屑。由外表皮向内过渡,到达薄壁细胞区后,由于过大的细胞腔造成表面形貌变化过大,SThM 探头很难扫描出有效图片。而橡木的 SThM 扫描结果表明(图 4),红橡木纤维细胞相比较稻草,结构均匀、细胞尺寸较大。

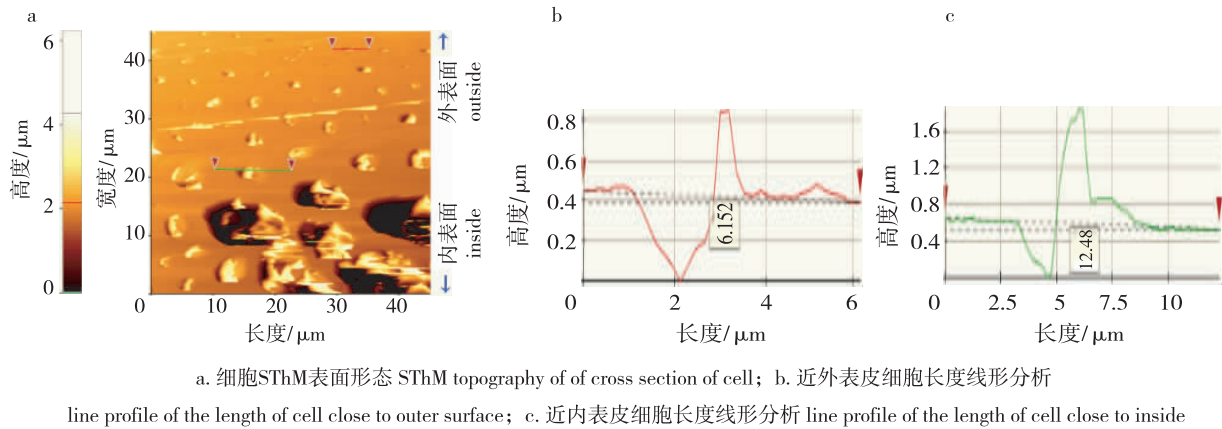


图 3 稻草横切面细胞 SThM 表面形态扫描及线形分析图
Fig.3 SThM topography and line profile of cross section of rice straw

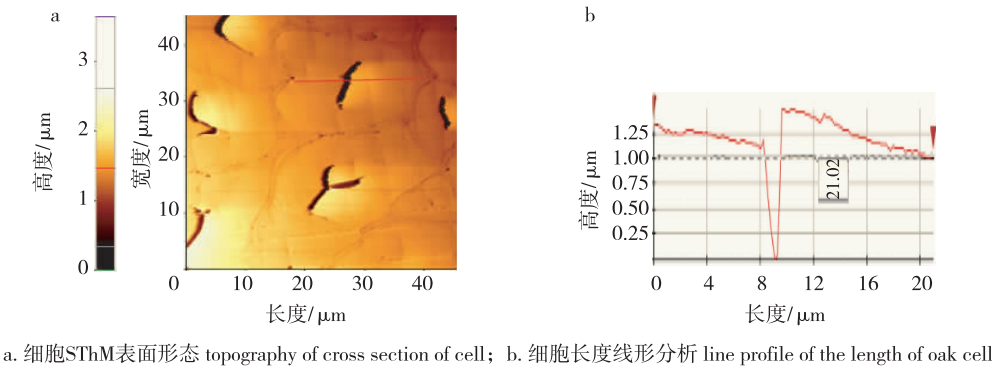


图 4 橡木横切面细胞 SThM 表面形态扫描及线形分析图
Fig.4 SThM topography and line profile of cross section of oak

2.2 扫描试样细胞微观传热特性

图 5(a) 和图 6(a) 为基于材料导热性能获得的 SThM 探针电流的图像,图中颜色的亮度反映材料导热能力的强弱,颜色越亮,代表施加给探头的电流越大,即对应区域的导热能力越强。

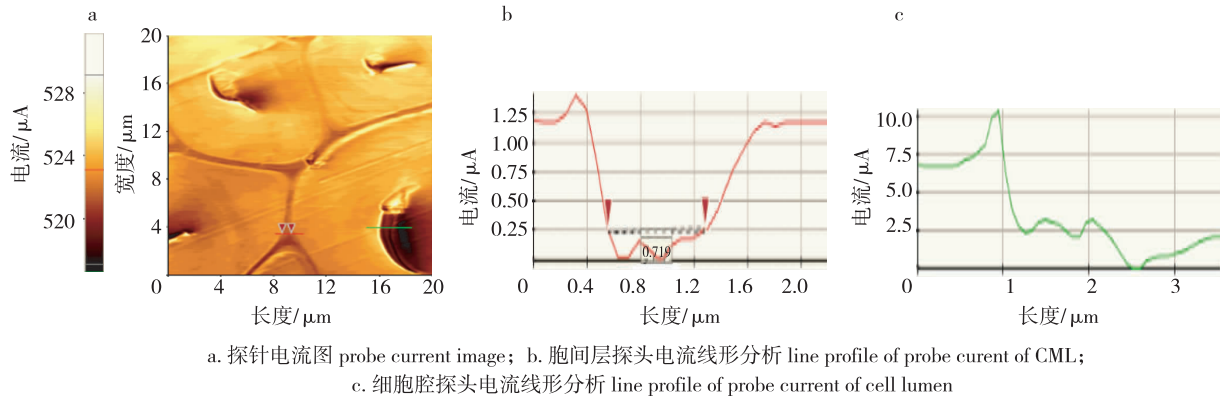
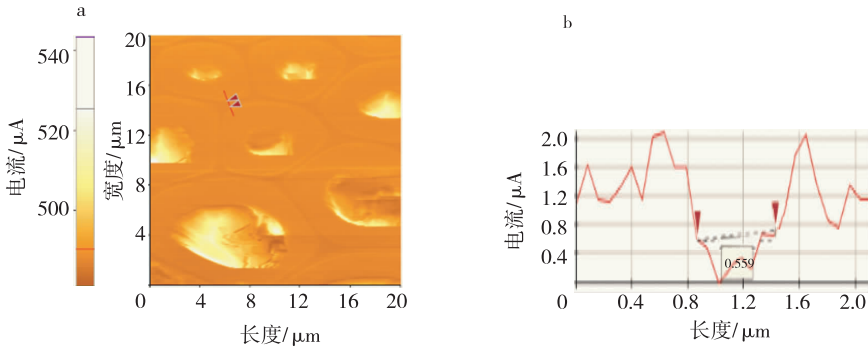


图 5 橡木横切面细胞 SThM 探针电流扫描结果
Fig.5 SThM probe current image of cross section of oak cell

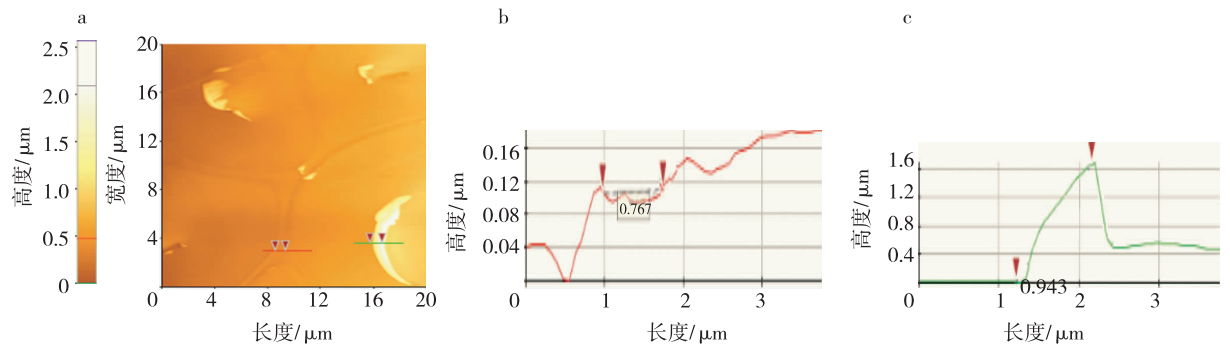
使用 XEI 的线形分析,可以显示所取线段对应各点的电流值,如图 5(b~c)和图 6(b)对应探头电流图像中红色或绿色线段的线形分析结果。现有的研究表明 SThM 扫描区域的粗糙度会对扫描结果造成影响。为排除表面粗糙度对研究结果可能造成的影响,首先分析了对应区域的表面形态图(图 7(a)和图 8(a))。



a. 探针电流图 probe current image; b. 胞间层探头电流线形分析 line profile of probe current of CML

图 6 稻草横切面细胞 SThM 探针电流扫描结果及线形分析图

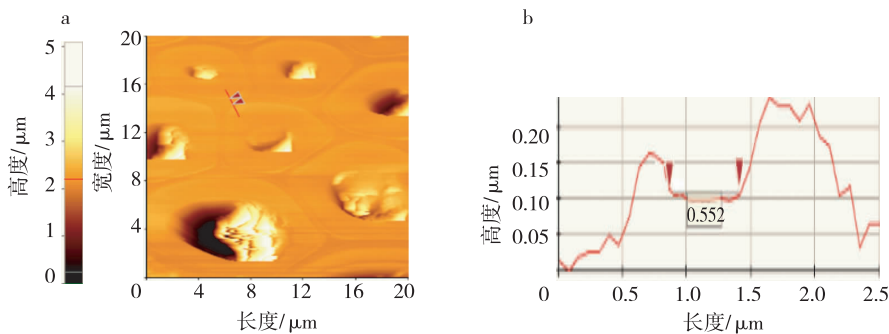
Fig. 6 SThM probe current image and line profile of cross section of rice straw cell



a. 细胞SThM表面形貌 SThM topography of cross section of cell; b. CML形貌线形分析 line profile of topography of CML; c. 细胞腔形貌线形分析 line profile topography of cell lumen

图 7 橡木横切面细胞 SThM 表面形貌及线形分析图

Fig. 7 SThM topography and line profiles of cross section of oak cell



a. 细胞SThM表面形貌 SThM topography of cross section of cell; b. CML形貌线形分析 line profile of topography of CML

图 8 稻草横切面细胞 SThM 表面形貌及线形分析图

Fig. 8 SThM topography and line profile of cross section of rice straw cell

从图 7(b~c)和图 8(b)的线形分析结果可以看出,选取的橡木细胞胞间层的宽度在 0.767 μm,稻草的在 0.552 μm。从形貌图的线形分析(图 7(b)和图 8(b))结果可以看出,选取的胞间层区域高度要比其相邻区域明显偏低。当相邻区域的高度差 >0.03 μm 便会对 SThM 扫描结果造成影响^[9],高度较

低区域一般是凹坑和裂缝,探头扫描到凹坑或裂缝后探头与试样的接触面积增大,会表现出材料导热特性增强的假象^[9]。而当探头扫描到突起区域时,探头与试样表面接触的面积会减小,从而造成材料导热能力下降的假象^[12]。如图 7(a)中扫描区域的表面形貌图所示,在细胞腔区域,由于本身是空腔或在切片过程中有碎屑填充到腔中,在此区域的表面粗糙度很容易达到微米级(图 7(a)中的绿线分析),过大的粗糙度造成此区域的探头电流信号噪音很大(图 5(c)),很难获得有效的探针电流扫描结果。形貌图显示扫描的橡木与稻草胞间层高度明显低于紧邻区域,按照粗糙度的影响规律,形貌低的区域应表现出材料导热能力增强的假象,但在探针电流图上胞间层的亮度比 S2 层要暗,即反应出胞间层的导热能力仍低于 S2 层,该结果证明胞间层与 S2 层的导热能力相差明显。

从图 5 中可以看出在探针电流图中可以很好地区分木材细胞结构的各个区域,胞间层 SThM 探头的电流值比 S2 层低 $1\mu\text{A}$ 左右,即胞间层的导热能力要明显低于 S2 层。此扫描结果与 Vay 等^[10]使用 SThM 对山毛榉细胞扫描结果一致,认为造成 2 个区域导热能力差异的主要原因是 2 个区域物质的结构不同^[8]。在 S2 层中,纤维排列规则,与木材细胞长轴向成 $10^\circ \sim 30^\circ$ 的夹角^[13]。有文献指出木材细胞壁平行纤维方向的导热系数约为 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂直纤维方向的导热系数约为 $0.25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[8, 14],而木材细胞的胞间层主要是无序排列的木质素与果胶构成,因此 S2 层的导热能力要大于胞间层^[8]。图 6 为稻草的探针电流图,当前对稻草秸秆细胞壁各层结构的详细研究报道较少,一般认为禾本植物的 S2 层仍是次生壁的主体,而且次生壁中纤维走向与细胞轴向的平行度也大于其他各层^[15]。从探针电流图可以看出,虽然在稻草 S2 层探头电流值相比橡木细胞波动较大,但稻草细胞的 S2 层区域与胞间层区域的电流值差异仍然很明显,稻草细胞壁的 S2 层与胞间层的探针电流图的差异也在 $1\mu\text{A}$ 左右,即秸秆细胞的 S2 区域导热性能也要明显高于胞间层,此结果与木材细胞的扫描结果一致。认为造成稻草细胞壁中 S2 层导热能力大于胞间层的主要原因与 Vay 分析的木材细胞壁不同区域导热性能差异的原因一致,即细胞 2 个不同区域结构中的纤维角差异造成。

通过上述对 SThM 扫描稻草和橡木细胞的分析结果可以看出,SThM 技术可以有效用于在细胞壁层级即微米、亚微米尺度分析生物质材料的传热物性。Ruiz 和郭富安等曾使用已知导热系数的标准试样获得 SThM 的探头电流信号与材料导热系数关系的理论模型,进而使用模型去估算未知材料微观尺度下的导热系数^[5, 16]。由于 SThM 探头与材料表面及与周围环境热量传递的不确定性,也有学者对使用该方法定量确定材料导热特定提出疑问^[17]。随着 SThM 技术研究与应用的不断发展,该技术可以在材料热物性的研究方面发挥重要作用,特别是对结构复杂的材料,可以将热物性的研究推进到仅受材料本身组分影响的水平。同时使用 SThM 技术获得的研究结果也可用来在微观尺度下分析研究材料的组成成分、组织结构等特性。

3 结 论

3.1 以红橡和稻草为研究对象,使用扫描热显微镜技术(SThM)研究其细胞壁层级的微观结构和微观传热特性。研究表明 SThM 技术可以用于生物质材料微观结构和微观传热特性的研究工作中。

3.2 对稻草秸秆的 SThM 扫描研究发现,SThM 探头可以对稻草秸秆纤维组织带的细胞进行较好地扫描,此区域细胞的热传导模式扫描结果与木材细胞一致,即细胞胞间层的导热能力要低于 S2 层,2 个区域 SThM 探头的电流值相差 $1\mu\text{A}$ 左右。分析认为造成导热性能差异的主要原因是在 S2 层中纤维的排列方向与细胞轴向的平行度较大,从而有利于热量的传导。对于稻草秸秆的薄壁细胞组织,由于过大的细胞腔造成表面形貌变化较大,造成 SThM 探头很难在此区域获得有效的扫描结果。

参考文献:

[1] 程献宝,王小青,余雁,等. 纳米压痕技术在木质材料细胞壁力学研究中的应用[J]. 世界林业研究,2011,24(5): 40-46.

CHENG Xian-bao, WANG Xiao-qing, YU Yan, et al. Application of nanoindentation technology in determining the mechanical properties of wood cell wall[J]. World Forestry Research, 2011, 24(5): 40-46.

- [2] 俞昌铭. 多孔材料传热传质及其数值分析[M]. 北京:清华大学出版社,2011.
YU Chang-ming. Numerical Analysis of Heat and Mass Transfer for Porous Materials[M]. Beijing:Tsinghua University Press,2011.
- [3] 刘守新,张世润. 生物质的快速热解[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):95-101.
LIU Shou-xin,ZHANG Shi-run. Review on fast pyrolysis of biomass for bio-oil[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2004,24(3):95-101.
- [4] CALLARD S,TALLARIDA G,BORGHESI A,et al. Thermal conductivity of SiO₂ films by scanning thermal microscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,1999,245(1):203-209.
- [5] 郭富安,纪艳丽,TRANNOY N. 钛合金表面等离子喷涂 Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 涂层的扫描热显微镜分析[J]. 中国有色金属学报,2007,17(2):277-282.
GUO Fu-an,JI Yan-li,TRANNOY N. Thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating on Ti-6Al-4V alloy analyzed by scanning thermal microscopy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2007,17(2):277-282.
- [6] KONNERTH J,HARPER D,LEE S,et al. Adhesive penetration of wood cell walls investigated by scanning thermal microscopy(SThM)[J]. Holzforschung,2008,62(1):91-98.
- [7] LEE S,WANG S,ENDO T,et al. Visualization of interfacial zones in lyocell fiber-reinforced polypropylene composite by AFM contrast imaging based on phase and thermal conductivity measurements[J]. Holzforschung,2009,63(2):240-247.
- [8] VAY O,OBERSRIEBNIG M,MÜLLER U,et al. Studying thermal conductivity of wood at cell wall level by scanning thermal microscopy(SThM)[J]. Holzforschung,2013,67(2):155-159.
- [9] MCCONNEY M E,SINGAMANENI S,TSUKRUK V V. Probing soft matter with the atomic force microscopies:Imaging and force spectroscopy[J]. Polymer Reviews,2010,50(3):235-286.
- [10] SPURR A R. A low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy[J]. Journal of Ultrastructure Research,1969,26(1):31-43.
- [11] MENG Yue-jie,WANG Si-qun,CAI Zhi-yong,et al. A novel sample preparation method to avoid influence of embedding medium during nano-indentation[J]. Applied Physics A,2013,110(2):361-369.
- [12] 刘耀诚,周和平,乔梁. (YCa)F₃ 助烧 AlN 陶瓷的显微结构和热导率[J]. 无机材料学报,2000,15(4):619-624.
LIU Yao-cheng,ZHOU He-ping,QIAO Liang. Microstructure and thermal conductivity of aluminium nitride with(YCa)F₃ as sintering aid[J]. Journal of Inorganic Materials,2000,15(4):619-624.
- [13] 徐有明. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,2006:43-45.
XU You-ming. Wood Science[M]. Beijing:Chinese Forestry Press,2006:43-45.
- [14] EITEKBERGER J,HOFSTETTER K. Prediction of transport properties of wood below the fiber saturation point:A multiscale homogenization approach and its experimental validation[J]. Composites Science and Technology,2011,71(2):134-144.
- [15] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001:50-55.
YANG Shu-hui. Chemistry of Plant Fiber[M]. Beijing:China Light Industry Press,2001:50-55.
- [16] RUIZ F,SUN W,POLLAK F H,et al. Determination of the thermal conductivity of diamond-like nanocomposite films using a scanning thermal microscope[J]. Applied Physics Letters,1998,73(13):1802-1804.
- [17] PRICE D M,READING M,HAMMICHE A,et al. Micro-thermal analysis:Scanning thermal microscopy and localised thermal analysis[J]. International Journal of Pharmaceutics,1999,192(1):85-96.

本刊信息

“本刊不接受任何形式投稿代理”声明

因近期收到作者来信咨询有关《林产化学与工业》编辑部投稿代理事宜,编辑部特此郑重声明:《林产化学与工业》没有委托任何机构或个人代理本刊投稿事宜,也从未以任何个人名义收取外审费、发表费等等费用,请作者切勿轻信此类信息。

www.cifp.ac.cn 为本刊唯一正式投稿网站,请广大作者务必登录本刊网站的网上投稿系统进行投稿,点击“作者投稿/查稿”注册,完成投稿。谢谢!