

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0001-07

聚酯类玻璃高分子纸基复合材料的制备及其传感性能研究

向富康, 赵 伟*, 徐永健, 倪永浩

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:天然纤维素纸张极易吸湿而且力学性能相对较差,极大限制了其在纸基电子器件制备中的应用. 本文通过简单的物理刮涂方法将聚酯类玻璃高分子(vitrimer)的前驱体浸入多孔的纤维素纸张中然后加热固化,成功制备出一类新型纸基复合材料并将其用于纸基应变传感器件的制备. 实验结果表明,新型的 vitrimer 纸基复合材料不仅具有优异的力学性能(拉伸断裂强度高达 72 MPa),而且表现出极好的耐水性,可以长时间浸泡在水中并保持纸张结构完整. 采用该新型纸基复合材料制备的纸基应变传感器灵敏度高($GF=43$),响应时间快(0.19 s),且耐久性好(3 000 次循环拉伸),在柔性可穿戴电子器件领域有着广阔的应用前景.

关键词:纤维素纸; 聚酯类玻璃高分子; 力学性能; 耐水性; 应变传感器

中图分类号:TS767 **文献标志码:**A

Study on preparation of polyester vitrimer paper-based composite material and its sensing properties

XIANG Fu-kang, ZHAO Wei*, XU Yong-jian, NI Yong-hao

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Natural cellulose paper is hygroscopic and has weak mechanical properties, which limit its potential applications in paper-based electronics. In order to solve these problems, we successfully develop a new kind of paper-based composites for paper-based strain sensors fabrication by infiltrating polyester vitrimer into porous cellulose paper via physical coating. Experimental results show that the resultant paper composite not only has excellent mechanical properties (tensile strength is up to 72 MPa) but also show excellent water resistance. In addition, the paper-based strain sensor made from the resultant composite has high sensitivity ($GF=43$), fast response time (0.19 s), good durability (3 000 cycles of stretching), showing promising applications in wearable devices for human motion monitoring.

Key words: cellulose paper; polyester vitrimer; mechanical properties; water resistance; strain sensor

* 收稿日期:2020-04-20
基金项目:国家自然科学基金项目(21774071); 陕西科技大学自然科学科研启动基金项目(2017QNBj-07)
作者简介:向富康(1993—),男,陕西安康人,在读硕士研究生,研究方向:生物质高分子复合材料
通讯作者:赵 伟(1981—),男,山西临汾人,副教授,博士,研究方向:生物质化学与材料,zhwgah1028@126.com

0 引言

柔性可穿戴电子器件在人体运动监测、电子皮肤和智能机器人设计等领域有着广泛的用途^[1-3]. 对柔性电子器件而言,基底材料的选择对其传感器性能的好坏起着至关重要作用^[4]. 传统的应变传感器大多以半导体薄膜作为基底材料,其制备工艺复杂且成本较高. 此外,半导体材料本身硬而脆的特性使得所制备的应变传感器检测范围较窄^[5]. 近年来,可拉伸水凝胶类应变传感器^[6,7],以及基于导电纳米材料如金属纳米颗粒^[8]、纳米银线^[2,9]、石墨烯^[10,11]、MXenes^[12,13]、碳纳米管^[5,14]等掺杂的柔性高分子基传感器已经获得广泛研究. 然而,柔性传感器目前大多以难降解的高分子材料为基底材料,大量废弃的此类高分子基传感器件不可避免地会对环境造成污染^[15]. 因而,寻求新型环保可持续发展的柔性基底材料制备环境友好型的柔性可穿戴电子器件显得尤为重要.

天然纤维素纸是一种廉价易得的材料,具有可再生、可回收和可生物降解等优点^[16]. 与大多数人工合成有机高分子基底材料如聚酰亚胺(PI)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等相比^[17],天然纤维素纸张不仅具有极好的柔性,而且其多孔特性可为多功能纸基基底材料的制备提供方便^[18]. 但是,纤维素纸作为基底材料目前存在两大缺点:(1)纤维素纸的力学性能较差,不能满足大多数电子器件对材料力学性能的要求;(2)纤维素纸是由纤维素长纤维无规交织而成,其松散的多孔结构具有很强的吸湿性. 这使得纤维素纸基电子器件难以在潮湿的环境中使用^[15]. 从构筑电子器件的角度来看,纤维素纸为绝缘物质,为了赋予纸张传感性能,导电功能材料如碳纳米管^[19]、石墨烯^[20]、金纳米颗粒^[21]等需要被复合到纸张上. 然而这些材料要么价格昂贵,要么是制备工艺复杂耗时. 相比而言,纳米银线是一种制备过程简单且相对廉价导电材料^[17]. 因此,将纳米银线和纤维素纸张复合制备应变传感器件具有极大的优势.

类玻璃高分子(vitrimer)是一类新型的高分子材料. Montarnal 等^[22]在 2011 年用二缩水甘油醚和植物油基多元酸在酯交换催化剂的作用下成功制备出首例类玻璃高分子. 不同于传统的热固性高分子材料,类玻璃高分子材料的交联网络中含有大量的可逆的动态共价键. 类玻璃高分子不仅具有优良的力学性能、耐腐蚀性、尺寸稳定性等优点,而且在高温条件下聚合物网络中可逆的酯交换反应使

交联网络的结构会发生重组,从而使得类玻璃高分子具有类似热塑性高分子一样的可再加工性^[23].

本研究利用双酚 A 二缩水甘油醚和物质脂肪酸的开环聚合反应合成了一种聚酯类玻璃高分子前驱体,然后通过简单的物理刮涂的方法将渗入到多孔的纤维素纸中,再经过加热固化,成功制备出一类力学性能优异且耐水好的新型纸基复合材料. 通过在聚酯 vitrimer 改性的纸基衬底表面均匀的涂覆价廉易得,导电性能优异的纳米银线构筑了柔性的纸基应变传感器,并对其性能进行深入研究,有望为新型纸基应变传感器的设计提供新的途径.

1 实验部分

1.1 药品

双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA),醋酸锌购自 Sigma-Aldrich 公司;Pripol 1040(C18 脂肪酸的混合物,含有约 23 wt% 二聚体和 77 wt% 三聚体的衍生物),购自加拿大 Croda 有限公司;打印纸,购自加拿大 Staples 公司,克重为(75 g/m²).

1.2 实验仪器及表征

红外光谱分析仪(VERTEX70),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(HitachiS4500),日本日立公司;万能材料拉力机(AI-3000),台湾高铁检测仪器有限公司;耐折度测试仪(MIT/U21B),东莞市品检仪器设备有限公司;静态接触角仪测试仪(SL15),美国科诺公司;电化学工作站(CHI660E),上海辰华.

1.3 聚酯类玻璃高分子前驱体及复合纸基应变传感器的制备

1.3.1 聚酯类玻璃高分子前驱体的制备

双酚 A 二缩水甘油醚 DGEBA(环氧官能团含量 174 mol/g)和 Pripol 1040 混合脂肪酸(羧基含量 296 mol/g)在醋酸锌催化剂(Zn(acac)₂)作用下合成聚酯类玻璃高分子前驱体步骤如下:(1)准确称取 20.0g Pripol 1040 混合脂肪酸加入 100 mL 的单口圆底烧瓶,向其中加入 1.48 g 醋酸锌催化剂,在抽真空条件下温度逐渐升高到 130 ℃并保持该温度直至催化剂完全溶解.(2)在聚四氟乙烯烧杯中向(1)中制备的溶解有催化剂的脂肪酸中加入双酚 A 二缩水甘油醚(保证羧基和环氧基团的化学计量比为 1:1),用玻璃棒搅拌均匀,130 ℃下反应 6 h 即可聚酯类玻璃高分子前驱体.

1.3.2 聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的制备

采用物理刮涂的方法制备聚酯 vitrimer 修饰的纤维素纸基衬底,将一块大小合适的铁片放在

100 ℃ 的磁力搅拌热台上,待温度平衡后,取适量的聚酯前驱体放置在金属片中间,裁取一张 5 cm × 5 cm 的打印纸放于聚酯前驱体上,并在打印纸上表面滴加适量的聚酯前驱体,用玻璃棒涂覆均匀直至打印纸变透明,然后用玻璃棒刮去打印纸表面多余的聚酯前驱体,控制聚酯前驱体的用量约为打印纸质量的 35~40 wt%,最后再将刮涂后的纸张放置于 120 ℃ 真空干燥箱中固化 2 h,便可制备出透明的柔性纸基衬底材料。

用剪刀裁取 1 cm × 4 cm 规格的透明纸基衬底放置在玻璃载玻片上,均匀涂上纳米银线的乙醇悬浮液,待溶剂完全挥发后,转移至真空干燥箱中 120 ℃ 下退火处理 1 h。退火处理完成后,直接将纸基材料从载玻片上取下组装成为应变传感器。

1.4 表征

1.4.1 形貌表征

采用日本日立生产的 Hitachi S4500 扫描电镜观察纤维素纸,聚酯 vitrimer 复合纸,和应变传感器样品的形貌与结构。当观察样品表面形貌时,直接将其用导电胶固定在样品盘上。观察样品截面形貌时,将薄膜剪成条状,用液氮淬断,垂直固定在样品盘侧面,样品最高处略高于导电胶。将贴好样品的样品盘进行喷金处理后,便可进行 SEM 测试。

1.4.2 力学性能表征

利用万能材料拉力机(AI-3000)对纤维素纸,聚酯 vitrimer 薄膜和其修饰的纤维素纸基衬底进行拉伸测试。拉伸速率设为 1 mm/min⁻¹。用裁刀预先将样品裁剪成长条状,用电子游标卡尺测量其长度、宽度和厚度后,固定在两个夹具之间并测量夹具之间的距离。采用耐折度测试仪(MIT/U21B)对纤维素纸,聚酯 vitrimer 复合纸进行耐折度测试。施加力为 14.7 N,折叠角度为 135 度,每分钟折叠次数为 175 次,样品断裂时测试结束,计算折叠次数。

1.4.3 接触角表征

采用美国科诺工业有限公司生产的静态接触角仪测试样品表面的水接触角。将样品预先裁剪成大小合适的长条,并用双面胶将其固定在样品台上,测试液体为去离子水。每个样品测试三次,拍摄去离子水滴在样品表面稳定停留 120 s 后的照片用于计算接触角大小。

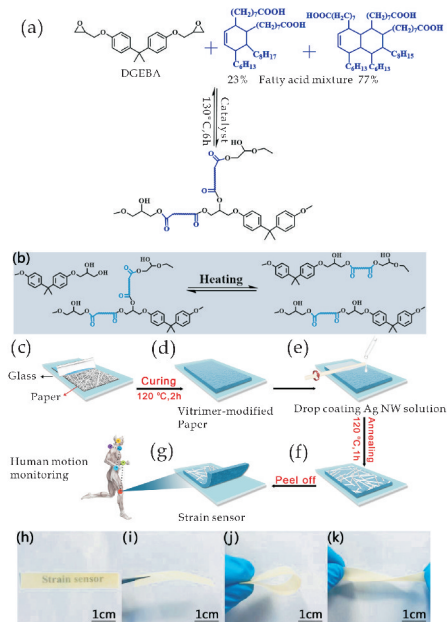
1.4.4 传感性能表征

传感性能是通过辰华 CHI 660E 电化学工作站测试完成的。

2 结果与讨论

2.1 聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的制备和表征

聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的制备过程如图 1 所示。双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)和 Pripol 1040 混合脂肪酸在醋酸锌催化剂的作用下合成聚酯 vitrimer 前驱体(图 1(a))。聚酯 vitrimer 在高温条件下发生酯交换反应(图 1(b))。首先把一块大小合适的铁片置于 100 ℃ 的磁力搅拌热台,将纤维素纸放在前驱体上,并在纸上放入适量的前驱体,然后用刮刀将前驱体均匀的渗透进纤维素纸中(图 1(c)),然后固化得到聚酯 vitrimer 修饰的纤维素纸(图 1(d))。用剪刀裁取大小合适的样品,在其表面均匀涂覆纳米银线(图 1(e)),待溶剂挥发干后,将其置于真空干燥箱中 120 ℃ 下退火处理 1 h,以提高纳米银线的导电性(图 1(f))。退火之后,将其直接从载玻片取下(图 1(g))。图 1(h)~(k)为聚酯 vitrimer 复合纸基应变传感器的展示照片。



(a) 聚酯 vitrimer 前驱体合成图 (b) 高温下 vitrimer 内部的可逆酯交换反应 (c)~(g) 物理刮涂制备 vitrimer 复合纸示意图 (h)~(k) 复合纸展示图

图 1 聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的制备过程示意图

图 2 为 Pripol 1040 混合脂肪酸、双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)、纤维素纸及聚酯 vitrimer 复合纸的红外光谱图。由图 2 可知,Pripol 1040 混合脂肪酸和双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)分别在 1 703 cm⁻¹ 和 911 cm⁻¹ 出现特征吸收峰,为脂肪

酸中羧基的羰基官能团 $C=O$ 伸缩振动峰和 DGEBA 中环氧官能团的弯曲振动峰. 纤维素纸在 $3\,341\text{ cm}^{-1}$ 附近出现大的 $-OH$ 特征峰, 这是由于组成纤维素纸的纤维分子中含有大量的羟基所致. 聚酯 vitrimer 复合纸固化后在 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的特征峰, 为典型酯键羰基 $C=O$ 的伸缩振动峰, 此时谱图中观测不到脂肪酸中羧基的羰基 $C=O$ 和 DGEBA 中环氧基团的特征吸收峰. 表明聚酯前驱体经过固化后在纤维素纸中原位形成了交联的聚酯类玻璃高分子.

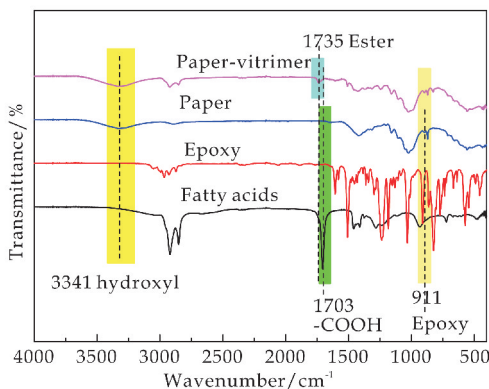
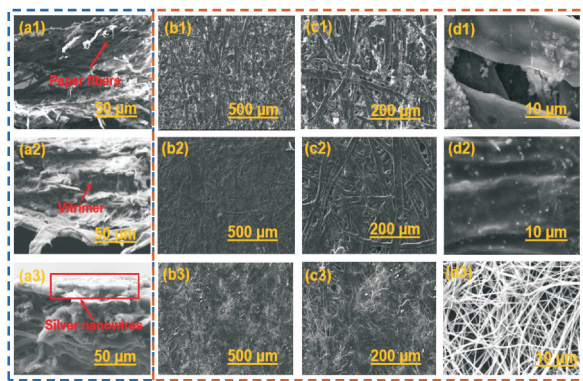


图 2 Pripol 1040 混合脂肪酸、双酚 A 二缩水甘油醚 DGEBA、纤维素纸及聚酯 vitrimer 复合纸的红外光谱图

进一步对纤维素纸, 聚酯 vitrimer 复合纸, 以及纸基应变传感器的形貌进行了 SEM 图像分析, 其结果如图 3 所示. 图 3(a1)、(a2)和(a3)分别为纤维素纸、聚酯 vitrimer 复合纸和纸基应变传感器的 SEM 截面图. 在图 3(a1)中可以清晰看到纤维素纸疏松的微孔结构, 而聚酯 vitrimer 修饰的纤维素纸和纸基应变传感器呈现出密实的结构, 说明聚酯 vitrimer 可以充分渗入到纸张中.



(a1)、(a2)、(a3)分别为纤维素纸、聚酯 vitrimer 复合纸和纸基应变传感器的截面图 (b1)、(c1)、(d1)纤维素纸的表面图 (b2)、(c2)、(d2)聚酯 vitrimer 复合纸的表面图 (b3)、(c3)、(d3)纸基传感器的表面图

图 3 纤维素纸、聚酯 vitrimer 复合纸和纸基传感器的 SEM 图

图 3(b1,c1,d1)、(b2,c2,d2)和(b3,c3,d3)分别为是纤维素纸、聚酯 vitrimer 复合纸, 以及纸基应变传感器样品表面在不同放大比例下的 SEM 图. 从图中可以看出, 纤维素纸表面为随机交织在一起的微尺寸纤维形成的多孔粗糙表面. 经聚酯 vitrimer 修饰后的表面变得相对光滑. 由图 3(d3)可知, 将 AgNWs 均匀涂覆在聚酯 vitrimer 修饰的纤维素纸表面后, 纳米银线可在复合纸表面形成三维交联的导电网络.

2.2 力学性能和耐水性

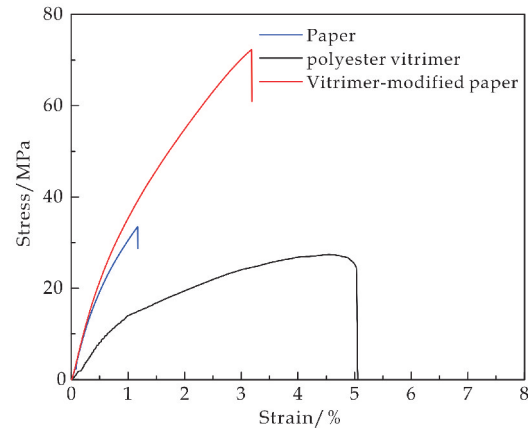
图 4(a)为拉伸测试所得的应力应变曲线. 从图 4(a)可以明显看出, 聚酯 vitrimer 复合纤维素纸的力学性能最好. 其断裂强度远高于纤维素原纸和聚酯 vitrimer 的断裂强度. 这主要是因为聚酯 vitrimer 在纤维素纸中形成了共价交联的三维网络结构.

图 4(b)是纤维素纸和聚酯 vitrimer 复合纸的横向和纵向耐折度测试结果对比图. 从图中可以看出, 经过 vitrimer 修饰后的纤维素纸无论是在横向还是纵向的耐折次数都远远高于纤维素原纸. 这归因于: (1) vitrimer 渗入纤维素纸中使其整体结构密实, 纤维素纸的力学性能被增强; (2) 该聚酯 vitrimer 体系为富含羟基的柔性高分子链, 柔性高分子链可以紧紧地抓住纤维素纤维, 使得其在外力作用下, 纤维素纤维和聚酯分子链紧紧地缠绕在一起. 综上所述, 经过聚酯 vitrimer 改性后, 纤维素纸的力学性能明显提升, 可以更好的满足纸基衬底在实际中的运用.

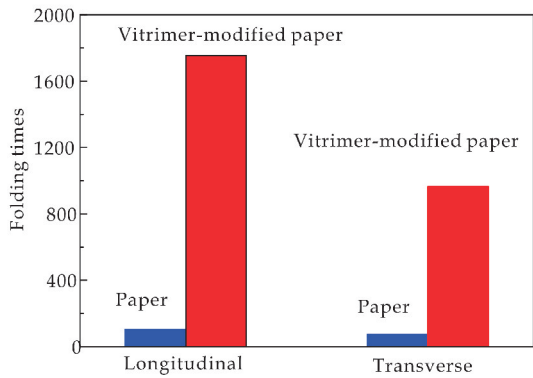
为了研究聚酯 vitrimer 复合纸的耐水性, 首先对纤维素原纸和聚酯 vitrimer 复合纸的表面水接触角进行了测试, 测试结果如图 4(c)所示. 实验选用去离子水在样品表面两分钟后的接触角为最终实验结果. 从图 4(c)可以看出, 聚酯 vitrimer 复合纸的接触角(94°)远大于纤维素纸(26°), 这表示纤维素纸经修饰后, 其表面由亲水转变为疏水. 造成这种转变的主要原因是聚酯 vitrimer 本身的疏水性所造成的. 在修饰后的纤维素纸表面涂上纳米银线后, 所测的两分钟后的水接触角为 102° , 这是因为纳米银线本身疏水.

纤维素纸的耐水性的更进一步表征如图 4(d)所示, 首先将纤维素纸和修饰的纤维素纸浸泡在去离子水中 24 h, 然后涡旋搅拌 10 min. 不同于纤维素纸, 聚酯 vitrimer 修饰后的纤维素纸仍保持结构完整, 没有明显变化, 而纤维素纸则疏解成纤维素纤维. 疏水的聚酯 vitrimer 和纤维素纸中的纤维素纤维紧紧缠绕在一起避免了在搅拌过程中纤维的

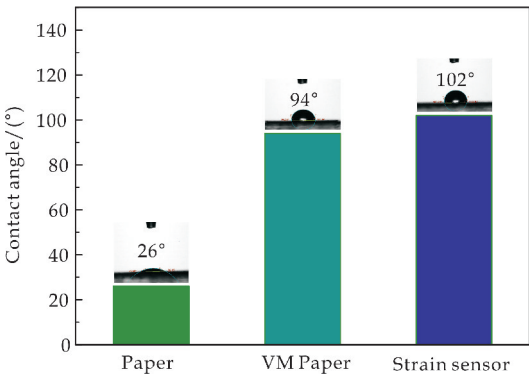
疏解.



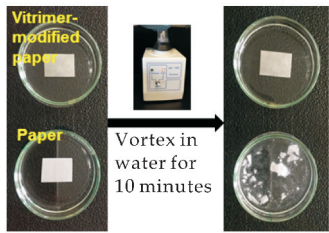
(a) 拉伸测试应力应变曲线



(b) 耐折性测试



(c) 表面水接触角测试



(d) 耐水测试

图 4 纤维素纸和聚酯 vitrimer 复合纸性能对比测试

2.3 应变传感性能

应变灵敏度系数(GF)是评价应变传感器件的核心参数,可以为传感器的应用范围提供参考.为了评估聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的灵敏度,本文测试了不同弯曲度下传感器的电阻变化.图 5(a)显示随着弯曲度增加,弦长逐渐减小(35 mm、30 mm、25 mm、20 mm、15 mm、10 mm、和 5 mm),传感器的电阻逐渐增加.插图中与传感器相连的 LED 灯的亮度随着弯曲程度增加逐渐变暗,表明该器件在可视化控制系统中具有应用价值.

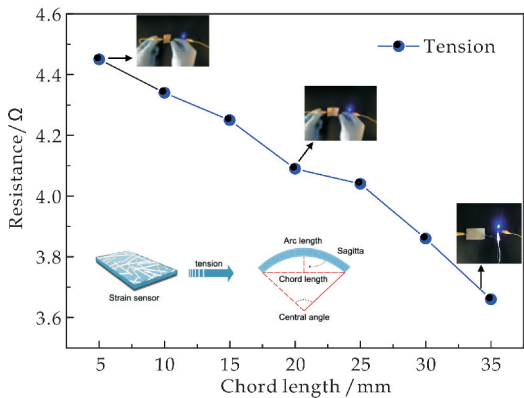
为了进一步评估该应变传感器的灵敏度,根据文献,本文计算了灵敏度因子 GF ($GF = (\Delta R / R_0) / \Delta \epsilon$)^[19,24].其中, ΔR 为传感器电阻的变化量, R_0 为传感器在没有施加应变时的电阻.纸在弯曲过程中的应变量(ϵ),可以通过公式(1)和(2)计算得到:

$$\epsilon = \pm h / 2r \quad (1)$$

$$C = 2r \cdot \sin(L / 2r) \quad (2)$$

式(1)、(2)中: h 为器件的厚度, r 为器件弯曲应变时的曲率半径, L 为器件的长度, C 是器件在不同弯曲程度时的弦长.通过计算,该器件的灵敏度因子 GF 为 43(图 5(b)).该数值远高于传统的金属应变传感器的灵敏度($GF = 2$).

图 5(c)为聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的对不同应变的响应图.经过多次的循环测试后,应变传感器件依然能够持续地进行应变监测.由此可见,该传感器在各种应变水平下都可以实现稳定、准确、快速且连续的响应,这对实际应用非常重要.为了对该纸基应变传感器的稳定性进行研究,以同一相对较大应变为研究对象,检测应变范围从 0% 到 0.6%,以应变从 0% 到 0.6% 再到 0% 为一次应变循环.从图 5(d)可以看出器件在经过 3 000 次的循环后,总体检测信号并未出现明显衰减,表明聚酯 vitrimer 纸基应变传感器具有很高的稳定性.



(a) 电阻和弦长变化关系图

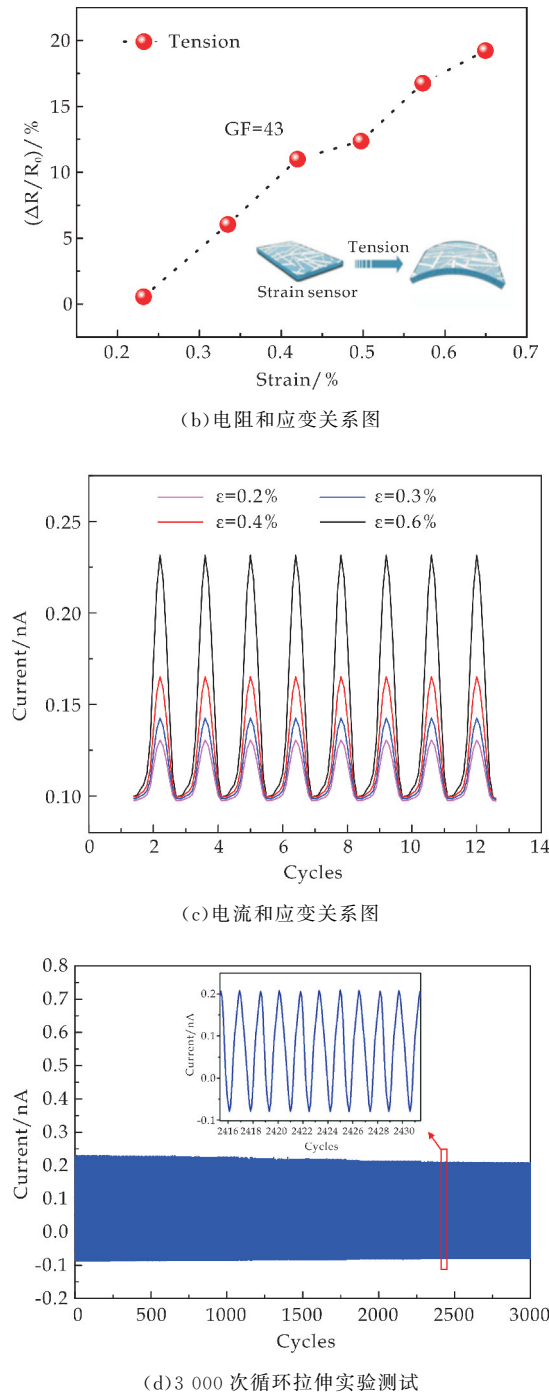


图 5 聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器的传感性能

2.4 纸基传感器在人体运动监测中的初步应用

以上研究结果表明聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器具有良好的灵敏度、可靠性和稳定性等综合性能. 为了探究其在柔性可穿戴电子设备领域的潜在应用, 本文初步研究了该应变传感器在人体关节运动情景下的应用.

如图 6(a)将柔性应变传感器用胶带固定在食指上, 当食指处于放松、弯曲等不同动作时, 柔性应变传感器相应的处于不同的状态. 值得一提的是,

这一过程中其响应时间和回复时间分别为 0.19 s 和 0.11 s, 快于文献[24]中报道的纸基应变传感器的响应时间.

图 6(b)为其膝关节的弯曲运动检测, 将传感器用胶带固定在弯曲的膝盖时, 当向上踢腿、放松等不同动作时, 传感器处于不同状态, 从而产生不同的电流信号, 传感器响应的速度也非常灵敏.

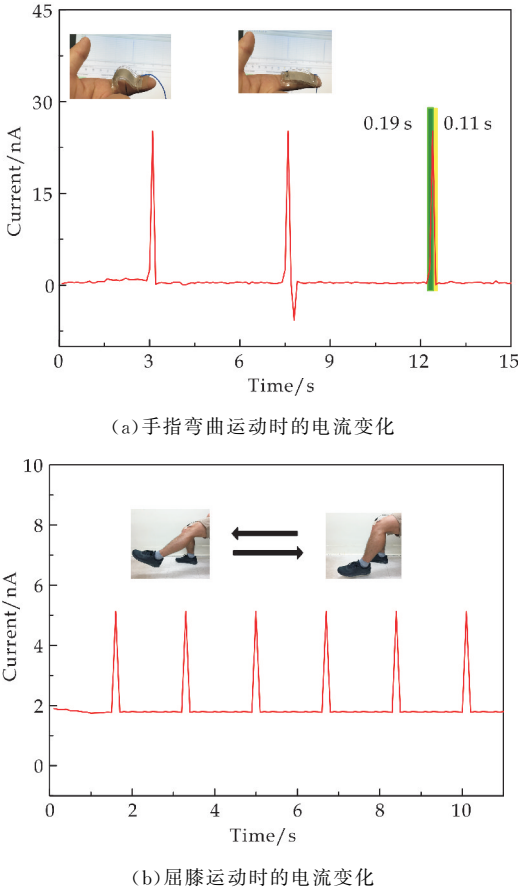


图 6 聚酯 vitrimer 复合纸应变传感器用于人体运动检测

3 结论

本文将聚酯类玻璃高分子和廉价易得的纸张材料结合, 通过简单刮涂的方法成功开发出一种新型纸基复合材料并将其用于纸基应变传感器的制备. 该类纸基复合材料不仅具有优异的力学性能(断裂强度高达 72 MPa, 耐折度提高十倍以上), 而且具有良好的耐水性(长时间浸泡在水中不会发生明显的形状变化). 传感性能研究表明, 用该类新型纸基复合材料制备的应变传感器具有较高的灵敏度($GF=43$), 快速的响应时间(0.19 s), 以及良好的可靠性和稳定性, 在人体运动检测方面具有潜在应用价值.

参考文献

- [1] Kang D, Pikhitsa P V, Choi Y W, et al. Ultrasensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system[J]. *Nature*, 2014, 516(7 530): 222-226.
- [2] Wang Z, Zhang L, Liu J, et al. Highly stretchable, sensitive, and transparent strain sensors with a controllable in-plane mesh structure[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(5): 5 316-5 324.
- [3] Zhu L, Zhou X, Liu Y, et al. Highly sensitive, ultrastretchable strain sensors prepared by pumping hybrid fillers of carbon nanotubes/cellulose nanocrystal into electrospun polyurethane membranes[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(39): 12 968-12 977.
- [4] Zhu H, Xiao Z, Liu D, et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(7): 2 105-2 111.
- [5] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(5): 296-301.
- [6] Pan X, Wang Q, He P, et al. A bionic tactile plastic hydrogel-based electronic skin constructed by a nerve-like nanonetwork combining stretchable, compliant, and self-healing properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122 271.
- [7] Zhang Q, Liu X, Duan L, et al. Ultra-stretchable wearable strain sensors based on skin-inspired adhesive, tough and conductive hydrogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 10-19.
- [8] Lee J, Shin S, Lee S, et al. Highly sensitive multifilament fiber strain sensors with ultrabroad sensing range for textile electronics[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4 259-4 268.
- [9] Song Y X, Xu W M, Rong M Z, et al. A sunlight self-healable transparent strain sensor with high sensitivity and durability based on a silver nanowire/polyurethane composite film[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 2 315-2 325.
- [10] Wang Y, Wang L, Yang T, et al. Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24 (29): 4 666-4 670.
- [11] Yang Z, Pang Y, Han X, et al. Graphene textile strain sensor with negative resistance variation for human motion detection[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9 134-9 141.
- [12] Ma Y, Liu N, Li L, et al. A highly flexible and sensitive piezoresistive sensor based on MXene with greatly changed interlayer distances[J]. *Nat Commun*, 2017, 8 (1): 1 207.
- [13] Shi X, Wang H, Xie X, et al. Bioinspired ultrasensitive and stretchable MXene-based strain sensor via nacre-mimetic microscale "brick-and-mortar" architecture[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 649-659.
- [14] Lee J, Pyo S, Kwon D, et al. Ultrasensitive strain sensor based on separation of overlapped carbon nanotubes[J]. *Small*, 2019, 15(12): 1 805 120.
- [15] Jung Y H, Chang T H, Zhang H, et al. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7 170.
- [16] Zhao W, Feng Z, Liang Z, et al. Vitrimer-cellulose paper composites: A new class of strong, smart, green, and sustainable materials[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11 (39): 36 090-36 099.
- [17] Wei Y, Chen S, Li F, et al. Highly stable and sensitive paper-based bending sensor using silver nanowires/layered double hydroxides hybrids[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(11): 14 182-14 191.
- [18] Zhang Y, Zhang L, Cui K, et al. Flexible electronics based on micro/nanostructured paper[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30 (51): 1 801 588.
- [19] Li Q, Liu H, Zhang S, et al. Superhydrophobic electrically conductive paper for ultrasensitive strain sensor with excellent anticorrosion and self-cleaning property[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(24): 21 904-21 914.
- [20] Saha B, Baek S, Lee J. Highly sensitive bendable and foldable paper sensors based on reduced graphene oxide[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9 (5): 4 658-4 666.
- [21] Liao X, Zhang Z, Liang Q, et al. Flexible, cuttable, and self-waterproof bending strain sensors using microcracked gold nanofilms@paper substrate[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(4): 4 151-4 158.
- [22] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6 058): 965-968.
- [23] Denissen W, Winne J M, Du Prez F E. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity[J]. *Chemical Science*, 2016, 7: 30-38.
- [24] Liu H, Jiang H, Du F, et al. Flexible and degradable paper-based strain sensor with low cost[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5(11): 10 538-10 543.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0008-05

废弃香烟过滤嘴微波辅助热解特性

王文亮^{1,2}, 黄佳乐¹, 赵兴金¹, 王 敏¹, 王亚倩¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:随着废弃香烟过滤嘴(UCF)产生量的逐年增加,其高效处理和转化成为了研究热点.本研究以 UCF 的资源化利用为目的,通过微波辅助热解方法实现其高效转化.利用红外光谱法(FTIR)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)等手段对其热解液体产物生物油进行了分析,利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)以及氮气吸附法(BET)对其热解固体产物生物炭进行了分析.结果表明,UCF 热解生成的生物油产率为 48.28%,生物油中的酯类、芳烃类、酚类和醚类相对含量明显提高. UCF 热解生物油中乙酸甲酯的选择性高达 53.86%. UCF 生物炭具有较高的比表面积(316.7 m²/g)和介孔孔隙结构(4.24 nm),表明其在吸附、催化、电化学等领域有一定的应用潜力.将为 UCF 的减量化和高值化利用提供了一种新途径.

关键词:废弃香烟过滤嘴;微波辅助热解;生物油;生物炭

中图分类号:TK6 **文献标志码:**A

Characterization of microwave-assisted depolymerization of used cigarette filters

WANG Wen-liang^{1,2}, HUANG Jia-le¹, ZHAO Xing-jin¹, WANG Min¹, WANG Ya-qian¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With the increasing production of used cigarette filter (UCF), its efficient treatment and conversion has become a research hot topic today. This study is aimed to efficient conversion of UCF (used cigarette filter) into value-added chemicals by microwave-assisted depolymerization method. The liquid product of bio-oil was analyzed by FTIR and GC-MS. The solid product of bio-char was characterized by FE-SEM and BET. Results showed that the yield of bio-oil obtained from UCF was 48.28%. The esters, aromatics, phenols and ethers in bio-oil showed the high selectivity. The selectivity of methyl acetate in bio-oil reached to 53.86%. UCF bio-char presented high specific surface area (316.7 m²/g) and mesoporous pore structure (4.24 nm), which indicated that it has certain application potential in adsorp-

* 收稿日期:2020-03-11

基金项目:国家自然科学基金项目(31800497); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201910708041); 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学)开放基金项目(2018QGSJ02-05)

作者简介:王文亮(1989—),男,山西平遥人,副教授,博士,研究方向:生物质高值化利用

tion, catalysis and electrochemistry. This study will provide a new way for the reduction and high value utilization of UCF.

Key words: used cigarette filters; microwave-assisted depolymerization; bio-oil; bio-char

0 引言

香烟过滤嘴是香烟末端连续成束排列的醋酸纤维,其目的是用于减少吸烟时入口的烟雾、焦油和燃烧时产生的悬浮粒子。制造香烟过滤嘴的原料是纤维素。纤维素乙酰化(即使之成为纤维素醋酸或简称“醋酸”的材料)溶解之后,分离为连续成束排列的合成纤维,称为丝束。废弃香烟过滤嘴(Used Cigarette Filter,简称 UCF)的组成主要为醋酸纤维(90%以上)、焦油以及大量的生物碱,还存在苯并芘、苯并蒽、 β -萘胺、邻甲酚、苯酚等多环芳烃。全球每年大约能生产 6 万亿支香烟,直接产生了超过 120 万吨的烟头垃圾。预计 2025 年,全球香烟消费量将达到 9 万亿支,并因此产生 150 万吨以上的烟头垃圾^[1],关于香烟过滤嘴如何利用的问题也逐渐成为了众多学者关注和研究的焦点。

目前,UCF 最常见的处理方式依然是焚烧和掩埋,利用附加值较低。作为一种典型的含碳资源,UCF 的高值化利用受到了广泛的关注。刘兰兰^[2]报道了韩国科学家用废弃香烟过滤嘴制备超级电容器;同样,还有国外学者发现可以用 UCF 做锂电池负极材料以及将 UCF 转化为碳材料用于制作燃料电池铂电极支撑材料^[3];江南大学研究团队用 UCF 构建了一种用于高性能锂离子电池的纤维素基隔膜分离器^[4]。佟雨航^[5]报道了巴西利亚大学的教授采用 UCF 来造纸,且生产的纸张能够达到办公用纸技术要求;佟雨航^[6]还报道了将 UCF 加入到烧砖的过程中,来提高砖块性能;还有一些学者发现利用 UCF 做声音的多孔吸收剂^[7];将 UCF 转化为碳材料用于脱除水溶液中的铅^[8];以及用 UCF 制备活性炭^[9]等方式都是将烟头回收再处理的一种方法。

综上所述,虽然国内外学者们在电学材料、工程材料等方向有一些尝试,但这些方法都或多或少存在着处理成本高、转化效率较低、后期推广困难的问题。中国作为《烟草控制框架公约》的缔约国,面临着香烟管理与烟头分类回收的制度化与常态化。因此,本研究以废弃香烟过滤嘴(UCF)为研究对象,以将 UCF 高效转化为高价值化学品为目标,利用微波辅助热解技术将 UCF 转化为液体产物生物油和固体产物生物炭,考察转化过程中的微波辅助热解特性,为 UCF 的减量化和高值化利用

提供新的途径。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用废弃香烟过滤嘴(Used Cigarette Filter,简称 UCF)为收集到的万宝路牌香烟(去除过滤嘴上的外部卷烟纸),所用甲醇(99.9%)购自中国国药化学试剂有限公司;微波吸收剂 SiC(99%)购自阿拉丁公司;将未使用的香烟过滤嘴(万宝路)(Cigarette Filter,简称 CF)作为对照组。

1.2 实验方法

利用实验室自主研发的微波辅助热解装置进行实验(如图 1 所示)。实验开始前,在反应器中加入 10 g UCF 和 20 g SiC 颗粒,通入 600 mL/min 氮气 15 min 以排出反应体系中的空气,随后将氮气通过洗气瓶(装有甲醇)继续通入 5 min。然后开启微波反应器,设置微波功率为 1 000 W,待温度升高至 550 $^{\circ}\text{C}$ 后,保持 10 min,生成的热解蒸气在 -35 $^{\circ}\text{C}$ 的乙醇冷阱中进行冷凝并收集液体产物。待反应结束后,从反应器中取出生物炭和 SiC 的混合物,倒入水中并持续搅拌 10 min。生物炭漂浮于水面,收集生物炭以备后用。作为对照组,将 10 g CF 和 20 g SiC 颗粒混合执行上述实验过程。收集的生物炭干燥后通过计算获得其产率,收集的生物油进行减压蒸馏去除甲醇后计算获得其产率,生物气的产率通过差减法计算获得。

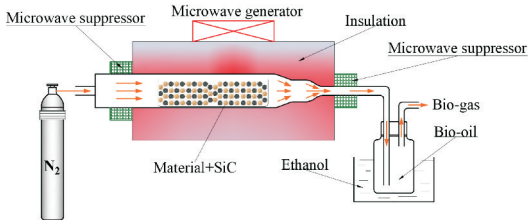


图 1 微波辅助热解装置

GC-MS(型号:Agilent 6892N/59751 气相色谱-质谱联用仪,NIST11 质谱库)。GC 条件:进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,以 He 为载气,流速 1.0 mL/min,分流比 30 : 1,升温程序为 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min,升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ (升温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)后恒温 7 min;MS 条件:接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,EI 源电子能量 70 eV,扫描范围(20~400) μ 。

FTIR(型号:Bruker-VERTEX 70 红外光谱

仪).用压片机制备溴化钾(KBr)片剂后,将生物油样品均匀地涂在溴化钾表面并干燥.红外光谱仪扫描分辨率 4 cm^{-1} ,扫描时间 32 s.在 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内记录了 FTIR 光谱.

用场发射扫描电子显微镜电镜(型号:Hitachi S-4800)对生物炭的表面形貌进行观察;使用比表面与孔隙度分析仪(型号:ASAP2460,Micromeritics)测定生物炭对 N_2 的吸附比表面积.

2 结果与讨论

2.1 热解产物产率分析

图 2 为 UCF 及 CF 经过微波辅助热解后生物油(bio-oil)、生物炭(bio-char)、生物气(bio-gas)的产率分布图.由图 2 可知,香烟过滤嘴微波辅助热解产物主要由生物油、生物炭和生物气组成.CF 样品热解产物得到的生物油产率最高,为 76.44%,而 UCF 热解后的生物油产率有所降低,为 48.28%.这主要是由于 CF 的主要成分为醋酸纤维素,其在高温下很不稳定,容易发生降解而迅速生成液体类-生物油产物.而 UCF 作为使用过的醋酸纤维素,含有大量的焦油、生物碱以及多种多环芳烃类物质^[10-12],这些成分的存在一方面由于其粘附于醋酸纤维素的表面,从而会阻止醋酸纤维素在高温下的快速挥发而生成液体产物,另一方面焦油、多环芳烃类物质在高温下容易缩聚成炭,从而导致最终产物中生物炭的产率有所增加.

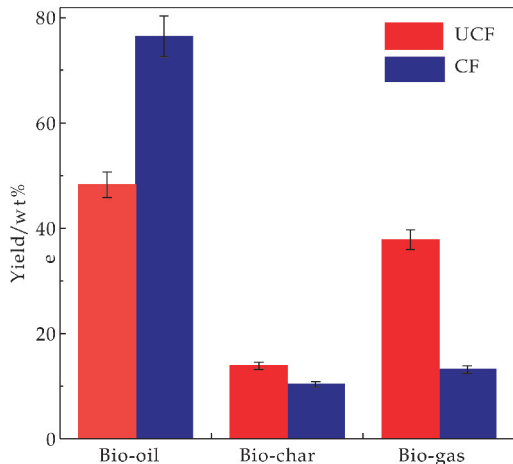


图 2 CF 与 UCF 微波辅助热解产物产率分布图

2.2 生物油红外特性分析

图 3 为 CF 与 UCF 样品热解得到生物油的红外光谱图.由图 3 可以看出, $3\,445\text{ cm}^{-1}$ 处为 O—H 的振动吸收峰,说明 CF 和 UCF 热解产物中存在醇羟基或酚羟基组分. $2\,988\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,829\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 伸缩振动,与产物中烃类化合物的产生

有关. $1\,744\text{ cm}^{-1}$ 表现出了很强的吸收峰,为 C=O 伸缩振动,说明产物中存在酯类化合物^[13]. $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 为的苯环的呼吸振动,说明生物油中含有酚类、芳香烃类等化合物.

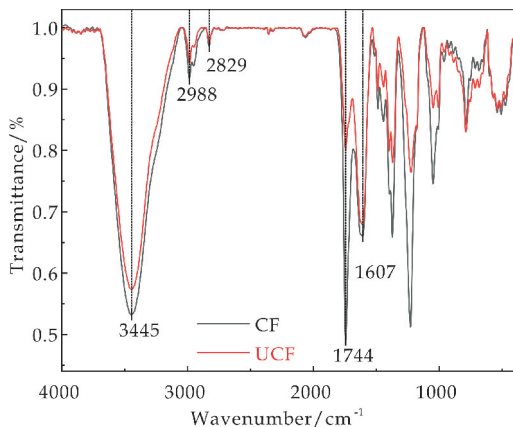


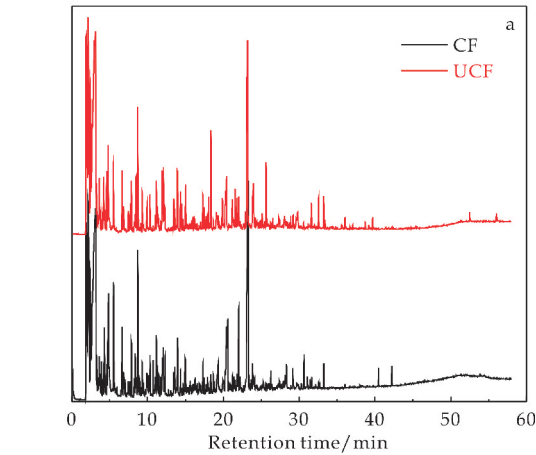
图 3 CF 与 UCF 微波辅助热解产物生物油的 FTIR 分析

2.3 生物油成分分析

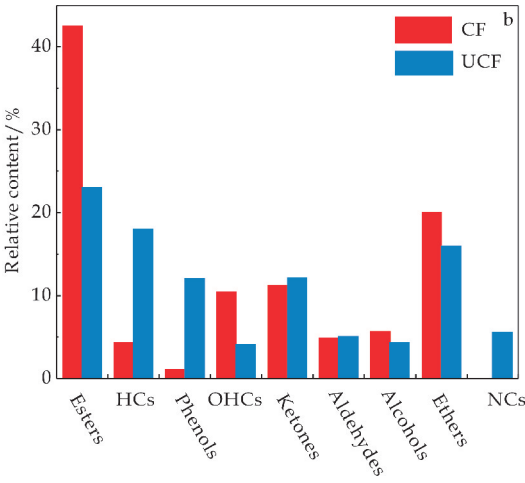
利用气质联用分析仪对 CF 和 UCF 微波辅助热解生物油进行化学组分分析,获得其总离子流色谱图如图 4(a)所示.可以看出 CF 和 UCF 微波辅助热解过程生成的主要液体成分在 35 min 内基本分离完全. UCF 与 CF 生物油峰谱图较为类似.利用 NIST11 质谱库对产物成分进行检索和归类分析,获得生物油中各组分相对含量如图 4(b)所示.可以看出香烟过滤嘴生物油中主要含有酯类、芳烃类、酚类、醚类等 9 类成分. CF 生物油中含有较多的酯类和醚类物质;而 UCF 生物油相比 CF 生物油含有较多的芳烃类、酚类和含氮化合物,且含氮化合物组分中烟碱相对含量高达 94.2%,究其原因,主要是由于 UCF 吸收了大量烟气中的颗粒物与多环芳烃类物质,从而导致其热解产物成分发生了显著变化^[14-16].

对酯类、芳烃类、酚类和醚类中的典型产物相对含量进行了分析(如图 4(c)~(f)所示).由图 4(c)可知,与 CF 生物油相比,UCF 生物油中的乙酸甘油酯消失,乙酸甲酯选择性明显提高(由 30.15%提高至 53.86%),同时产物中出现了间苯二酚单醋酸酯、甘油单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯等一些新的酯类化合物.由图 4(d)可以看出,CF 中甲苯、间二甲苯和乙基苯选择性明显提高,分别为 29.86%、17.36%、12.96%,而 UCF 中苯的选择性有所提高,这主要与 UCF 中焦油的不完全分解有关.在图 4(e)所示的酚类物质中,CF 的酚类产物中只生成了邻甲酚,而 UCF 中苯酚、对甲苯酚、2-丙氧基苯酚、间苯二酚和 4-(乙酰氧基)苯酚等均表现出一定程度的选择性,

主要是由于 UCF 中含有一定量的焦油类物质(多环芳烃类),这类物质部分分解导致生成了一些单酚类化合物.由图 4(f)可以看出,UCF 相比 CF 而言,1,1,3-三甲氧基丙烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基丙烷以及 1,1,3-三甲氧基丁烷的选择性均有升高,这些醚类化合物的产生主要与 CF 中醋酸纤维素的开环分解有关.

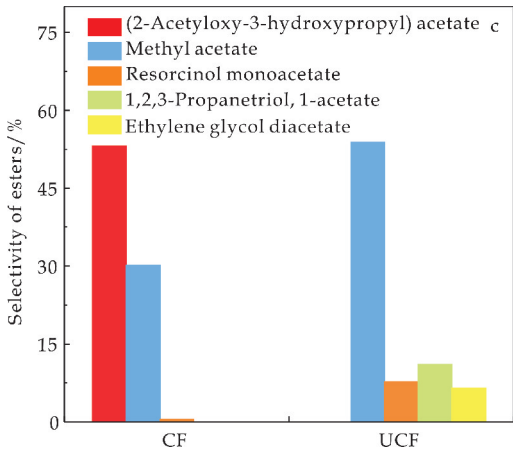


(a)CF 和 UCF 微波辅助热解生物油的总离子流色谱图

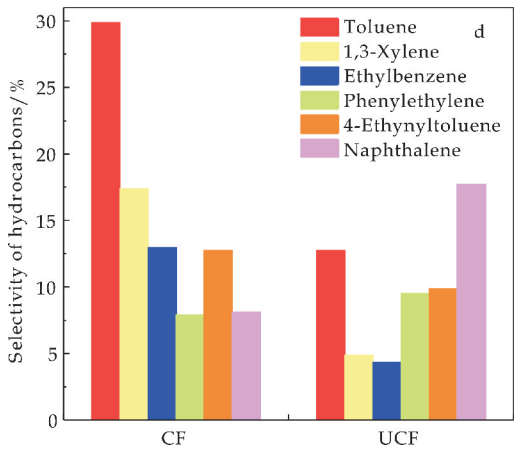


HCs:碳氢化合物;NCs:含氮类化合物;OHCs:含氧杂环类化合物

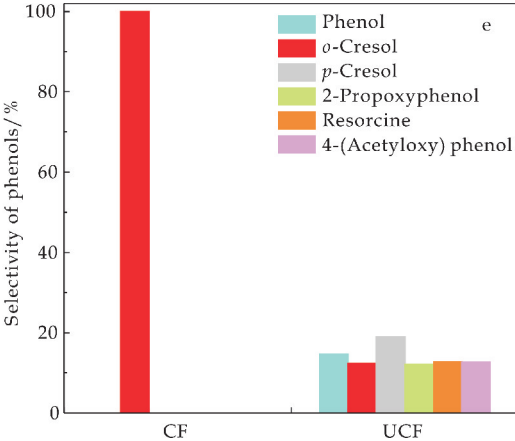
(b)微波辅助热解生物油中各组分相对含量分布图



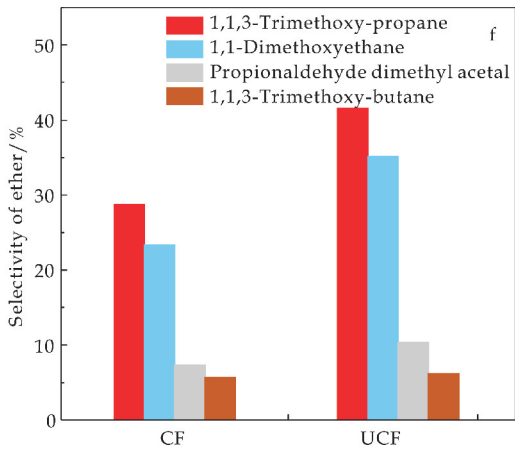
(c)酯类典型产物选择性



(d)芳烃类典型产物选择性



(e)酚类典型产物选择性



(f)醚类典型产物选择性

图 4 CF 和 UCF 微波辅助热解生物油的总离子流色谱图、微波辅助热解生物油中各组分相对含量分布图及酯类、芳烃类、酚类、醚类典型产物选择性(选择性:典型化合物相对含量占该类化合物总相对含量的比例)

2.4 生物炭分析

CF 和 UCF 微波辅助热解固体产物生物炭的表面形貌如图 5 所示.由图 5 可知,CF 生物炭外观为束状,直径约 2~3 μm ,这主要与香烟过滤嘴中主要成分醋酸纤维素被加工成细丝状有关^[17];

UCF 生物炭呈现为多层结构,表面褶皱无规,且附着有粒径小于 1 μm 的不规则颗粒,颗粒间存在团聚现象,这主要与 UCF 中存在烟草燃烧产生的焦炭类物质有关。

CF 和 UCF 生物炭的吸附解吸曲线如图 6 所示。由图 6 可知,CF 和 UCF 生成的生物炭表现为 IV 型吸附,在相对压力为 0.5 左右时开始出现吸附回滞环,体系表现为毛细凝聚现象,在中孔毛细凝聚填满后并未发生多分子层吸附。生成的生物炭均含有一定的孔隙结构,CF 生物炭表现出了较高的比表面积($\text{SBET}=316.7\text{ m}^2/\text{g}$),UCF 和 CF 均含有介孔结构,UCF 生物炭的孔隙结构较大($\text{PB-JH}=4.24\text{ nm}$)。意味着 UCF 经过微波辅助热解生成的生物炭可以在吸附、催化、电化学等领域有一定的应用潜力。

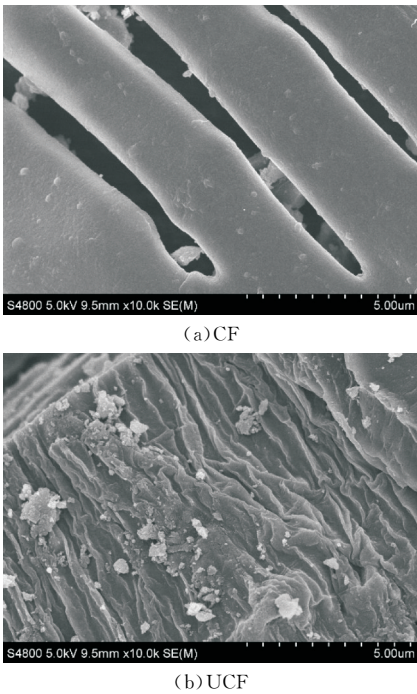


图 5 CF 和 UCF 微波辅助热解
固体产物生物炭 FE-SEM 图

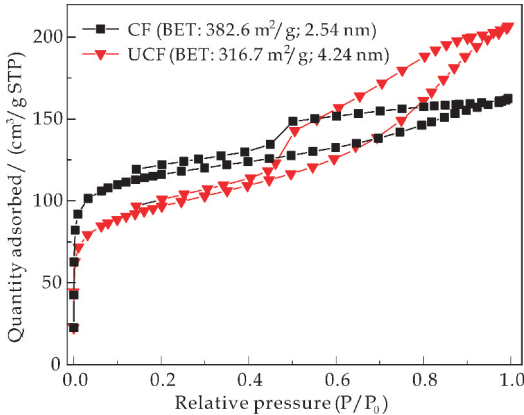


图 6 CF 和 UCF 生物炭的吸附解吸曲线

3 结论

本研究提出了一种废弃香烟过滤嘴(UCF)通过微波辅助热解方法高效转化为生物油和生物炭的方法。转化后的生物油对于酯类、芳烃类、酚类和醚类表现出了较高的选择性,尤其是乙酸甲酯的选择性达到 53.86%。转化后的生物炭有着较为发达的比表面积和介孔结构,表明其在吸附、催化、电化学等领域有一定的应用潜力。本研究将 UCF 高效转化为了高价值的富含酯类的生物油化学品和孔隙发达的生物炭,为 UCF 的减量化和高值化利用提供了新的思路。

参考文献

[1] Ogundare Segun A, Moodley Vashen, Van Zyl Werner E. Nanocrystalline cellulose isolated from discarded cigarette filters[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 273-281.

[2] 刘兰兰. 韩国科学家用废弃香烟过滤嘴制备超级电容器[J]. 电源技术, 2014, 38(10): 1 783-1 784.

[3] Gil Pyo Kim, Minzae Lee, Hyeon Don Song, et al. Highly efficient supporting material derived from used cigarette filter for oxygen reduction reaction[J]. Catalysis Communications, 2016, 78: 1-6.

[4] Fenglin Huang, Yunfei Xu, Bin Peng, et al. Coaxial electrospun cellulose-core fluoropolymer-shell fibrous membrane from recycled cigarette filter as separator for high performance lithium-Ion battery [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(5): 932-940.

[5] 佟雨航. 用烟头造纸[J]. 思维与智慧, 2018(5): 20.

[6] 佟雨航. 用烟头烧砖[J]. 现代班组, 2017(7): 17.

[7] Rubén Maderuelo Sanz, Valentín Gómez Escobar, Juan Miguel Meneses Rodriguez, et al. Potential use of cigarette filters as sound porous absorber[J]. Applied Acoustics, 2018, 129: 86-91.

[8] Salman Masoudi Soltani, Sara Kazemi Yazdi, Soraya Hosseini, et al. Lead removal from aqueous solution using non-modified and nitric acid-modified charred carbon from the pyrolysis of used cigarette filters[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 53: 126-138.

[9] Yanuar Hamzah, Lazuardi Umar. Preparation of creating active carbon from cigarette filter waste using microwave-induced KOH activation[J]. Journal of Physics Conference Series, 2017, 853(1): 12-27.

[10] Slaughter Elli, Gersberg Richard M, Watanabe Kayo, et al. Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish[J]. Tobacco Control, 2011, 20(1): 25-29.

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0013-05

玄武岩纤维的分散及其对纸基材料性能的影响

宋顺喜, 张 帅, 张美云, 刘馨茗,
李芳芳, 梁梦微, 李 静

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:玄武岩纤维作为一种高性能无机纤维,其优异的力学性能、耐温性能和化学稳定性,在建筑建材、保温隔热、过滤环保等领域具有广泛的应用前景.然而,玄武岩纤维在湿法成形过程中易团聚、成纸强度差等问题限制了其在造纸工业中的应用.以超细玄武岩纤维为原料,采用盐酸处理结合机械疏解的方法研究了纤维悬浮液 pH 值对其分散性能的影响,同时探讨了玄武岩纤维/本色绝缘浆纤维配比对纸张性能的影响.结果表明,当纤维悬浮液 pH 值为 4.38 时进行疏解,玄武岩纤维悬浮液分散性能最佳;纸张性能测试结果表明,提高玄武岩纤维含量可降低纸张紧度、抗张指数和击穿强度,当玄武岩纤维含量小于 50% 时,纸张强度可满足基本加工和使用要求.因此,应根据纸张用途和性能要求合理确定玄武岩纤维的用量.

关键词:玄武岩纤维; 纤维分散; 植物纤维; 抗张强度; 击穿强度

中图分类号:TS722 **文献标志码:**A

Dispersion of basalt fiber and its effect on paper properties

SONG Shun-xi, ZHANG Shuai, ZHANG Mei-yun, LIU Xin-ming,
LI Fang-fang, LIANG Meng-wei, LI Jing

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: As a type of high performance inorganic fiber, basalt fiber exhibits excellent strength properties, high/low temperature resistance and chemical stability, which can be widely used in the field of construction and building materials, heat insulation and filtration. However, the poor dispersibility and paper strength of paper made of basalt fiber limit its application in paper industry. In this work, ultrafine basalt fiber was employed as material to investigate the effect of pH of fiber suspension on fiber dispersion. In addition, the influence of the ratio of basalt fiber and unbleached electric insulation pulp on paper properties was also investigated. Results showed that the optimal fiber dispersion can be obtained when fiber sus-

* 收稿日期:2020-02-20

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201910708019);教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室开放基金项目(KFKT2019-04);轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学)开放课题(2018QGSJ01-05)

作者简介:宋顺喜(1986—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:高性能纸基功能材料与制浆造纸新技术

pension pH was 4.38. And paper physical testing showed that the apparent density, tensile index and breakdown strength of basalt fiber/cellulosic fiber composite paper decreased with increasing basalt fiber content. When basalt fiber content was lower than 50%, the tensile strength of paper can satisfy the requirement of manufacturing. Therefore, the addition amount of basalt fiber depends on the requirement of paper properties and its application.

Key words: basalt fiber; fiber dispersion; cellulosic fiber; tensile strength; dielectric strength

0 引言

玄武岩纤维是由天然玄武岩石经破碎、高温熔融后,采用拉丝工艺制得的一类高性能无机纤维,因其具有优异的耐高温和耐低温性能、优良的电绝缘性能、以及良好的力学性能和化学稳定性,在防火隔热、高温过滤、过滤环保、建筑建材、电子技术、电工绝缘等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。此外,玄武岩是火山熔岩的主要成分,在地球上储量丰富,且纤维价格相对低廉,制备过程中无有害气体和固废排放,因而是一种绿色环保的高性能纤维。

玄武岩纤维的优异特性使其可作为造纸工业的纤维原料用于制备性能优异的纸基功能材料。纸基绝缘材料作为纸基功能材料的重要分支,通常是以植物纤维、合成纤维或矿物材料为主要原料,采用现代造纸湿法成形技术制备的一类介电性能优异的绝缘材料。纸基绝缘材料具有质量轻、密度小、易加工等优势,广泛应用于牵引电机、高压输电设备以及电器电子、家电、新能源等领域。

植物纤维绝缘纸作为传统的纸基绝缘材料,早在 19 世纪 90 年代就已应用于电力设备中。然而,由于植物纤维耐温性差,耐温极限为 105℃,主要应用于对温度要求不高的场合。而以高性能有机纤维-芳纶纤维为代表的 Nomex 绝缘纸,或者以芳纶纳米纤维制备的绝缘纸具有较佳的绝缘性能^[4-6]。但是,与植物纤维绝缘纸相比,其价格高几十倍。玄武岩纤维作为价格相对低廉的高性能绿色环保纤维,其耐温性和介电性能优良^[7-9],若用其替代部分植物纤维则有利于提高材料整体的耐温性,提高绝缘材料耐温等级。因此,将玄武岩纤维作为纸基绝缘材料的重要组分,不仅有利于拓展纤维的应用领域,还可促进纸基绝缘材料产品的差异化,满足不同领域需求。

然而,玄武岩纤维主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 等,纤维表面带负电,且易产生静电,导致纤维相互缠绕、沉降速度快,纤维难以分散,最终造成纸张匀度较差,影响材料的综合性能。刘造芳等^[10]采用浓盐酸通过响应面法对玄武岩纤维分散性进行优化,当盐酸改性时间为 14 h,改性温度为 53.4℃时,纤

维悬浮液的分散度可达 84%,然而实验时间较长,且对纤维损伤大。此外,也有通过添加分散剂^[11]或采用 Valley 打浆机^[12,13]等方式改善无机纤维的分散性,但也存在对纤维的滤水或纤维形态造成损伤的缺陷。

为此,实验首先研究了 pH 值对玄武岩纤维分散特性的影响,在此基础上探究了玄武岩纤维/植物纤维配比对纸基材料性能的影响,以期拓展玄武岩纤维在纸基绝缘材料领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要原料

玄武岩短切纤维,长度 4 mm,直径 11 μm ;盐酸,36%~38%,分析纯;本色绝缘木浆,由四川某企业提供。本色绝缘木浆经 PFI 磨浆机磨浆处理,打浆度 40°SR。

1.1.2 主要仪器

标准纤维疏解机,型号 ZQS4, Lorentzen & Wettre 公司;PFI 磨浆机,型号 DCS-041P,日本 KRK 公司;纸页成形器,型号 ZQJ-B,陕西科技大学机械厂;纸页压榨机,型号 TD11-H,咸阳通达轻工设备有限公司;厚度仪,型号 DC-HJ Y03,四川长江造纸机械厂;抗张强度测定仪,型号 SE-062, Lorentzen & Wettre 公司;光学显微镜,型号 MM-DICH-30;扫描电子显微镜,VEGA 3 SBH,捷克 TESCAN 公司。

1.2 酸处理玄武岩纤维悬浮液及其分散性能表征

1.2.1 不同 pH 值纤维悬浮液的制备

对玄武岩纤维在不同的 pH 值条件下进行处理。称取 2.0 g 玄武岩纤维,配置为浓度为 0.4% 的悬浮液,并采用盐酸或氢氧化钠调节至 pH 值为 2、3、4、5、6 后,用疏解机疏解 20 000 r 迅速倒入 1 000 mL 量筒内并搅拌均匀。

1.2.2 纤维分散性表征

以纤维倒入量筒后作为计时起点,观察玄武岩纤维在水中的沉降情况,拍摄不同时间下纤维在水中的分散状态。由于纤维分散完成到纸张抄造过程

中时间很短,因此,采用数码相机拍摄了纤维悬浮液在 $t=0\text{ s}$ 和 $t=20\text{ s}$ 时玄武岩纤维的分散状态,通过直观对比,判断分散效果.

1.3 玄武岩纤维纸基复合材料的制备

纸基复合材料的定量为 60 g/m^2 ,根据纸张定量要求,将分散后的玄武岩纤维与绝缘浆按照不同配比在纤维疏解机中疏解 $20\ 000\text{ r}$ 后,迅速倒入纸页成形器中抄造成形,在 0.55 MPa 压力下压榨 4 min ,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 min 后,得到玄武岩纤维纸基复合材料.

1.4 纸基复合材料性能检测

纸张定量和紧度按照国家标准 GB/T451.2-2002 和 GB/T 451.3-2002 进行检测和计算;纸张的抗张指数按照国家标准 GB/T 12914-2008 检测计算;纸张的耐压强度采用全数显耐压测试仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对玄武岩纤维分散性能的影响

玄武岩纤维在不同 pH 值条件下疏解对纤维分散性能的影响如图 1 所示.与未分散的纤维相比,疏解后,纤维的分散性得到改善.采用盐酸将纤维悬浮液调至不同 pH 值并疏解后,与未经酸处理的样品($\text{pH}=7.59$)相比,纤维在水中分布的均一性可得到进一步改善.实验过程中发现,将纤维悬浮液 pH 值调节至 4 左右时进行疏解,玄武岩纤维不仅沉降速度慢,而且在水中纤维絮团少,分布均一,分散效果较佳.

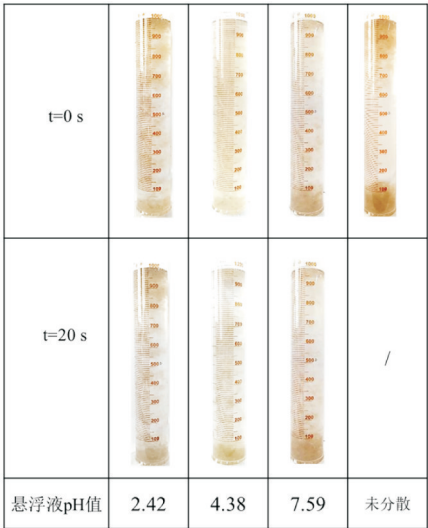


图 1 pH 值对玄武岩纤维悬浮液的分散效果的影响

玄武岩纤维作为一种无机纤维,纤维表面光滑(如图 2 所示),其化学成分与玻璃纤维相似, SiO_2 是纤维的主要成分,而 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量占 $60\%\sim 80\%$.纤维中含有铁的氧化物,导致玄武岩纤维的密度比玻璃纤维略高,为 $2.6\sim 2.8\text{ g/cm}^3$.在纤维静置沉降过程中,纤维会快速沉降,所有样品在 2 min 内其沉降体积不再发生变化.因此,采用玄武岩纤维造纸时,在浆料制备和流送系统需对纤维采用合理的机械和化学分散工艺,避免纤维沉降,影响成纸质量.

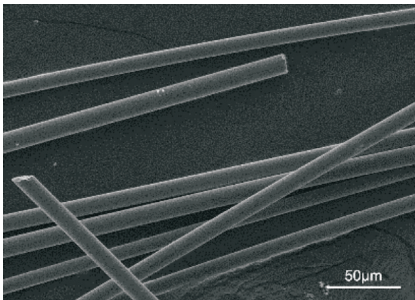


图 2 玄武岩纤维的表面形貌

目前,表征纤维分散程度的方法中,分散度法操作简便,因而使用较多^[10,14].然而,纤维沉降时间与实际造纸生产过程浆料输送与贮存过程不同,并不能完全反映出纤维分散状态的好坏.浆料分散完成后至上网过程中时间较短,因此实验仅采用直接观察法来判断纤维分散性能.

玄武岩纤维表面含有大量的 SiO^- 和 AlO^- ,且电荷分布不均匀,它们会吸附水中的 H^+ ,从而使纤维表面极化,使纤维表现出电负性,从而导致纤维之间产生静电,纤维相互缠绕^[15].向溶液中引入 H^+ 可有效中和溶液中的负电荷,改善表面电荷的均匀度,去掉碱性点,使纤维表面特性变成更加均匀的酸性.当溶液 pH 值大于 5 时, H^+ 不能完全中和实验所用纤维表面的负电荷,纤维之间仍会团聚,且分散效果不稳定;当 pH 值过低时,溶液本身的黏度也会影响纤维的分散^[16],因此分散玄武岩纤维的 pH 值控制在 4 左右较为合适.在疏解过程中产生的剪切力有利于纤维分散,另一方面加入的酸有利于加快电荷的中和,防止纤维团聚,因此效果较为理想.此外,与采用高浓度的酸改性玄武岩纤维^[10] 不同,实验仅对不同 pH 值下的纤维悬浮液进行疏解,酸与玄武岩纤维接触的时间较短.由图 3 所示不同 pH 值悬浮液中纤维形态可以看出,酸处理并未对玄武岩纤维表面造成明显的损伤.

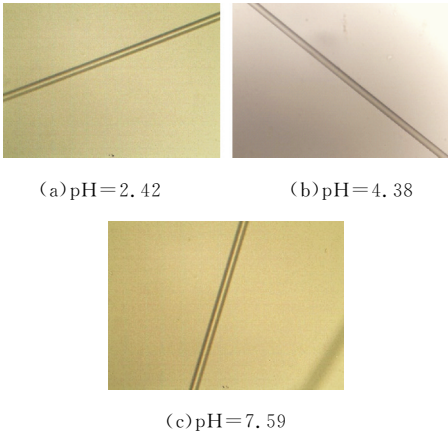


图 3 不同 pH 值条件下玄武岩纤维表面的光学显微镜图(400×)

2.2 玄武岩纤维/植物纤维配比对纸基材料性能的影响

2.2.1 紧度

玄武岩纤维含量对纸张紧度的影响如图 4 所示. 与 100% 绝缘浆抄造的纸张(即玄武岩纤维含量为 0 时)相比,随着玄武岩纤维含量的增加,纸张紧度呈线性下降趋势($R^2=0.9547$),其主要原因是玄武岩纤维为无机纤维,纤维刚性强、脆性较大且纤维之间无类似于植物纤维之间大量的氢键结合,因而所形成的纸张结构中,玄武岩纤维之间无规则搭接,从而提高了纸张孔隙率. 通常,紧度降低,纸张的透气度和挺度均会提高,同时由于玄武岩纤维本身具有良好的耐温性,因此玄武岩纤维也可部分替代制造箱板纸的植物纤维组分,提高纸张挺度和耐温性.

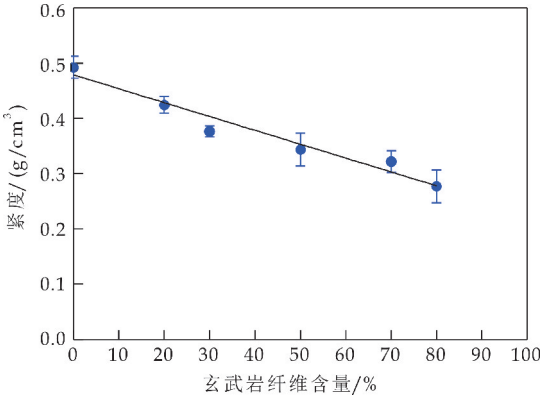


图 4 玄武岩纤维含量对纸张紧度的影响

2.2.2 抗张指数

玄武岩纤维含量对纸张抗张强度的影响如图 5 所示. 由图 5 可知,采用玄武岩纤维替代植物纤维会显著降低纸张的强度性能. 当玄武岩纤维含量为 30% 时,纸张抗张指数降低 49.1%;而当玄武岩纤维含量为 80% 时,纸张虽能成形,但强度已无法

测出. 一般而言,纸张的强度主要来源于纤维氢键结合^[17],而玄武岩纤维作为无机纤维,表面光滑且纤维刚性大,玄武岩纤维之间的结合力很弱^[18,19],因此,采用 100% 无机纤维造纸时通常会加入胶粘剂以增加纤维结合.

当玄武岩纤维与植物纤维配抄时,玄武岩纤维通过位阻效应破坏植物纤维之间的氢键结合,导致纸张强度显著降低. 从另一角度看,若以玄武岩纤维为主造纸时,植物纤维可以作为玄武岩的增强纤维,从而改善纸张强度. 因此,若不添加胶粘剂或者增强剂,当玄武岩与植物纤维配比使用时,建议纤维添加不超过 50%. 同时,为充分发挥玄武岩纤维的优势,未来应在玄武岩纤维纸的增强方面开展大量研究.

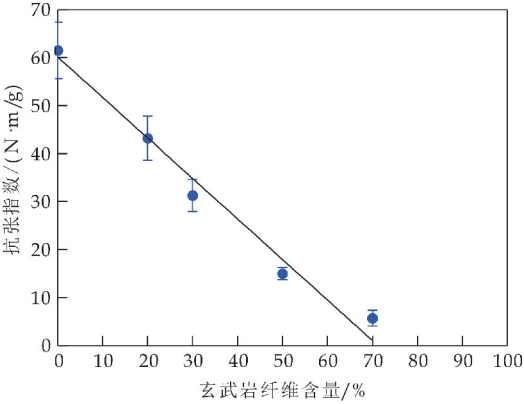


图 5 玄武岩纤维含量对纸张抗张指数的影响

2.2.3 击穿强度

玄武岩纤维含量对纸张绝缘性能的影响如图 6 所示. 由图 6 可知,当浆料中玄武岩纤维含量为 20% 时,纸张的击穿强度降低 29.2%. 随着玄武岩纤维含量增加,纸张击穿强度缓慢下降. 玄武岩纤维纸基材料的击穿强度不仅取决于纤维本身的介电性能,同时还与纸张结构密切相关. 玄武岩纤维的表面电阻率和体积电阻率分别高于 $10^{11} \Omega \cdot m$ 和 $10^{14} \Omega \cdot m$,具有较好的电绝缘性. 然而,由图 4 可知,当玄武岩纤维与植物纤维配抄制备纸基材料时,纸张紧度随着无机纤维含量增加而降低,导致纸张内部孔隙率提高. 当纸张受到电击穿时,电子容易通过孔隙而穿过纸张,因此,随着玄武岩纤维含量的增加,纸张绝缘性能下降.

图 7 纸张紧度和击穿强度的关系也说明添加玄武岩纤维导致的紧度降低是影响纸基材料绝缘性能的主要因素. 因此,采用玄武岩纤维制造绝缘材料时,应通过热压或者添加增强剂以提高材料紧度,从而改善材料的绝缘性能.

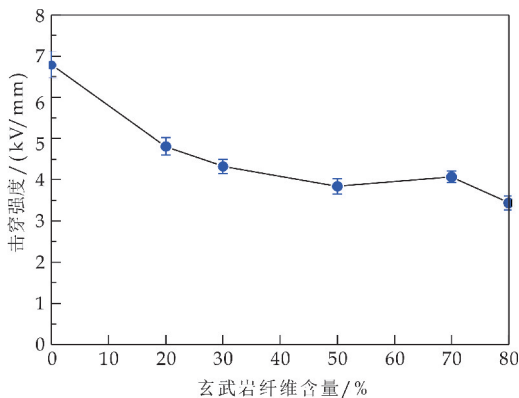


图 6 玄武岩纤维含量对纸张击穿强度的影响

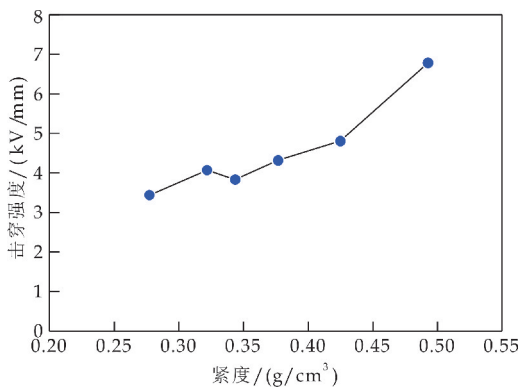


图 7 纸张紧度与击穿强度的关系

3 结论

(1)针对玄武岩纤维湿法成形过程中分散性差的问题,采用盐酸处理结合机械疏解的方法可有效改善玄武岩纤维在水中的分散性,当 pH 值为 4.38 时,玄武岩纤维的分散性能最佳。

(2)玄武岩作为耐温性能优异的高性能纤维,提高其含量可降低成纸紧度,有利于提高纸张挺度;随着玄武岩纤维含量提高,纸张抗张强度和击穿强度均有所下降,当玄武岩纤维含量小于 50% 时,纸张强度可满足基本加工和使用需求。

同时发现,添加玄武岩纤维导致纸张紧度的降低是造成纸张绝缘性能下降的主要原因。因此,将玄武岩纤维与植物纤维配抄时,应结合纸张性能需求和用途确定其合适添加量。

参考文献

[1] 刘可欣,张得昆.玄武岩纤维湿法毡的制备工艺[J].西安工程大学学报,2018,32(1):1-6.

[2] 吴佳林.连续玄武岩纤维的研究进展及应用[J].化纤与纺织技术,2012,5(3):38-43.

[3] 王 萍,吴海波,靳向煜.玄武岩纤维过滤材料的研究[J].非织造布,2010,18(3):19-20.

[4] Xu K,Ou Y H,Li Y H,et al. Preparation of robust aramid composite papers exhibiting water resistance by partial dissolution/regeneration welding[J]. Materials & Design, 2020,187:1-8.

[5] Zhao Y S,Dang W B,Si L M,et al. Enhanced mechanical and dielectric properties of Aramid fiber/mica-nanofibrillated cellulose composite paper with biomimetic multilayered structure[J]. Cellulose,2019,26(3):2 035-2 046.

[6] Yang B,Zhang M Y,Lu Z Q,et al. Toward improved performances of para-aramid (PPTA) paper-based nanomaterials via aramid nanofibers (ANFs) and ANFs-film[J]. Composites Part B:Engineering,2018,154:166-174.

[7] 曹海琳,晏义伍,岳利培,等.玄武岩纤维[M].北京:国防工业出版社,2017.

[8] 崔淑玲.高技术纤维[M].北京:中国纺织工业出版社,2016.

[9] Militky J,Kovaciac V,Bajzik V. Mechanical properties of basalt filaments[J]. Fibers & Textile in Eastern Europe, 2007,15(5-6):49-53.

[10] 刘造芳,张得昆,张 星.响应面法优化玄武岩纤维的分散性能[J].西安工程大学学报,2019,33(1):13-17.

[11] 肖仙英,郑焱嵩,胡 健,等.玻璃纤维在水中分散处理的研究[J].黑龙江造纸,2003(3):1-2.

[12] 杨棹航,关晓宇,钱晓明.合成纤维的湿法非织造技术及其应用[J].纺织学报,2016,37(6):163-170.

[13] Li C D,Chen Z F,Saeed M. Characterization of hybrid glass wool suspensions and optimization of microstructure and tensile strength of the associated wet-laid mats by various blendings and numbers of beating revolutions [J]. Materials and Structures,2016,49(5):1 861-1 869.

[14] 刘俊华.国产对位芳纶纤维悬浮液体系的分散性及机理研究[D].西安:陕西科技大学,2014:7-15.

[15] 张耀明.玻璃纤维与矿物棉全书[M].北京:化学工业出版社,2001:13-25.

[16] 徐永建,宋夏鸽,左磊刚,等.玻纤玻棉及其浆料系统分散性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(4):5-9.

[17] Page D H. A theory for the tensile strength of paper[J]. Tappi Journal,1969,52(4):674-681.

[18] 胡琳娜,李世杰,陈梧华,等.植物纤维/玄武岩纤维混合抄造及加工纸铸品的实验[J].中国造纸学报,2004,19(1):120-122.

[19] 肖同亮,李 卓,赵树高.连续玄武岩纤维表面改性方法研究进展[J].化工新型材料,2016,44(11):26-27,30.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0018-07

剥离膨润土支撑氟改性二氧化钛 高效降解甲醛的研究

王 琪

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:二氧化钛作为一种最常见的光催化剂,虽然已被广泛研究,但却存在若干缺点而限制了其在实际中的应用.为解决二氧化钛催化剂在反应过程中容易团聚而导致样品不好回收的问题,以及为进一步提高其催化活性,将天然膨润土剥离为片状膨润土,用来支撑经溶胶凝胶法制备的氟掺杂二氧化钛,再以光催化降解甲醛为目标来评价样品的降解活性.结果表明,当氟掺杂量为 5% 时,样品具有最好的降解效果,氟的掺杂量对样品的活性具有很大影响;氟与二氧化钛有两种结合方式,一种是氟离子物理吸附在二氧化钛表面使得产生大量的羟基自由基,另一种方式是氟可取代氧进入二氧化钛晶格中,进而在样品中形成氧空位与三价钛.羟基自由基和氧空位都有利于光催化反应的发生,因此提高了样品的活性.

关键词:光催化; 氟掺杂二氧化钛; 甲醛; 剥离膨润土

中图分类号:X511 **文献标志码:**A

Study on efficient photocatalytic degradation of formaldehyde over F-doped TiO₂ supported by exfoliated bentonite

WANG Qi

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract:As the most common photocatalyst,titanium dioxide (TiO₂) has been widely studied. However,there are still some shortcomings that limit its practical application. To resolve the aggression problem and improve the catalytic efficiency of TiO₂ sample. In this project, exfoliated bentonite (EB) would be prepared by using natural bentonite and support F-doped TiO₂ (TF) nanoparticles to prepare the F-doped TiO₂/exfoliated bentonite (TF/EB) composite using a facile sol-gel method. In this study,formaldehyde was used as the target pollutant to evaluate the sample's degradation activity. According to the degradation results,the best performance can be achieved by the sample with F/Ti atom ratio of 5%. Fluorine doping has a great effect on sample activity. F-doping of TiO₂ brings the appearance of two types of fluorine species in the solid. The former is the F⁻ ions physically adsorbed on the surface of

TiO₂ to generate a large number of hydroxyl radicals. The second is F⁻ ions that substitute O²⁻ ions in the TiO₂ lattice, then generate oxygen vacancies and Ti³⁺ in the samples. Both hydroxyl radicals and oxygen vacancies are conducive to the occurrence of photocatalytic reactions, thus increasing the activity of the TiO₂ sample.

Key words: photocatalysis; F doped TiO₂; formaldehyde; exfoliated bentonite

0 引言

挥发性有机化合物 (VOCs), 是一类主要的室内空气污染物, VOCs 主要包含烷烃类、芳香烃类、酯类、烯烃类和醇等^[1]. 室内挥发性有机化合物的来源繁多, 主要包括家具装饰品的挥发, 粘合剂和建筑材料中的释放. 这类污染性的化合物具有致癌致畸作用, 损害中枢神经系统, 对人类健康有着非常大的危害作用. VOCs 很容易被人的皮肤和粘膜系统吸收, 对人体器官和代谢系统造成破坏. 而且 VOCs 与气候变化有着很大的关系, 对环境的危害也不容小觑^[2-4]. 作为常见的一类室内空气污染物, 甲醛对人眼、鼻喉等有刺激作用, 吸入甲醛会出现头疼、恶心等不适现象, 严重的可能会对人体呼吸系统及神经系统产生不良影响, 甚至致癌^[5,6].

因此, 研究人员已经提出了很多空气净化技术来去除这类有危害性的污染物. 将排放源控制、低温等离子体、通风挥发、吸附分离、空气净化器等方法广泛应用室内污染气体的去除降解^[7,8]. 在这些净化空气策略中, 高级氧化工艺引起人们的关注, 因为它的简单操作、活性高、效率高等优势^[9].

二氧化钛是一个最常用的光催化剂, 被广泛地研究应用, 是由于其具有制备简单、催化效率高、无毒、稳定性好、不会造成二次污染等特点^[10-12]. 然而, 二氧化钛也有其自身的缺陷, 比如带隙宽和载流子复合率非常高, 催化剂颗粒小、质量轻微, 易团聚、难以回收等缺点, 限制了其在可见光或自然太阳光下的应用^[13]. 光生电子和空穴的快速复合会导致二氧化钛光子效率降低, 从而降低了催化氧化效率. 因此, 改性二氧化钛光催化剂, 增加电荷载流子分离效率, 减缓载流子复合速度并且使催化剂在可见光下被激发, 这些是二氧化钛能否被应用的关键所在.

采用金属和非金属掺杂、共掺杂、半导体耦合、染料敏化等手段对二氧化钛进行改性修饰, 可用来提高其对太阳光的利用率, 促进电子空穴的分离^[14-16]. 在非金属掺杂中, 许多研究表明, 氟掺杂对二氧化钛的相结构组成、晶粒大小和形貌有着重要的作用, 从而可以提高二氧化钛的光催化活性^[17]. 此外, 氟掺杂不仅可以改善可见光的光催化活性, 而且可以减少二氧化钛中光生载

流子的复合, 并且有利于生成更多的羟基自由基, 这些自由基可以将 VOCs 氧化为二氧化碳和水^[18].

氟掺杂可以解决二氧化钛光响应和载流子复合的问题, 但是样品难以回收再利用也是一个关键. 膨润土是被广泛应用的一类矿物粘土, 膨润土是 2 : 1 的层状结构的硅酸盐, 主要成分是蒙脱石. 由于其独特的结构, 使得膨润土具有很好的热稳定性和大的比表面积, 因此膨润土具有很强的吸附能力^[19]. 所以, 将膨润土剥离为层状用来负载氟改性的二氧化钛光催化剂不仅可以提高二氧化钛光学性能, 还可以提高其利用率.

本课题用钛酸四丁酯作为钛前驱体, 采用溶胶凝胶法制备二氧化钛催化剂. 通过湿化学法将氟掺杂进二氧化钛中, 将膨润土插层剥离进而支撑催化剂样品. 以甲醛为目标污染物, 在一系列的降解实验中来评价二氧化钛光催化剂对甲醛的降解性能, 计算其降解效率确定最佳制备条件.

1 实验部分

1.1 实验药品与反应装置

所有化学药品均为分析纯, 无需进一步纯化即可使用. 天然膨润土 (主要成分为蒙脱土), 甲醛 (37% ~ 40%) 和无水乙醇购买于天津化学试剂有限公司, 钛酸四丁酯购买于上海阿拉丁药品有限公司, 氟化铵购于上海麦克林生化科技有限公司.

以甲醛为 VOCs 的代表性污染物来评价光催化剂对其降解性能. 图 1 为降解示意图, 称取 50 mg 样品, 加去离子水超声分散 20 min 并在烘箱中烘干备用, 在体积为 500 mL 的反应器中进行降解反应, 通过连接管将反应器与气体分析仪相连再将数据显示在电脑上, 可以实时检测不同气体的浓度计算甲醛的降解效率. 实验用微量进样器将气相甲醛注射进入到反应器中, 每次进样浓度约为 120 ppm, 平衡暗吸附 30 min, 开灯降解反应一个小时. 降解效率根据公式 (1) 可计算得到:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中: C_0 表示初始浓度; C_t 表示降解过程中甲醛浓度.

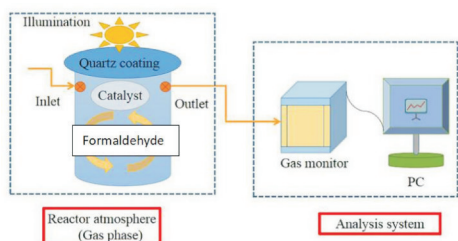


图 1 实验降解装置图

1.2 材料制备

采用溶胶凝胶法制备纯二氧化钛(T)和氟掺杂的二氧化钛(TF). 用典型的溶胶凝胶制备法, 20 mL 的钛酸四丁酯溶解在 60 mL 的无水乙醇溶液中在磁力搅拌器下不停搅拌, 然后逐滴加入 3 mL 冰醋酸、5 mL 乙酰丙酮和 5 mL 的去离子水继续不停搅拌 4 h, 在室温下老化 12 h 直至形成凝胶状的固体. 将其在 80 ℃烘箱中烘干一晚上, 制备的干凝胶在马弗炉中高温煅烧 4 h, 煅烧温度分别是 350 ℃、400 ℃、450 ℃和 500 ℃. 氟掺杂的二氧化钛, 氟离子通过前驱体用氟化铵配成溶液, 加入到二氧化钛水解前的溶液中, 转速为 120 rpm 剧烈搅拌 4 h, 烘干煅烧备用. 氟离子掺杂到二氧化钛中的质量比例为 1%、3%、5%和 10%.

液相插层分散剥离膨润土(EB), 剥离方法步骤为: 称取 20 g 天然膨润土加入到 500 mL 的三口烧瓶中配成悬浮混合液, 放入 80 ℃的水浴锅中, 加入 1 g 的氟化钠在机械搅拌器下强烈搅拌 2 h, 然后再加入 2 g 碳酸氢钠继续搅拌 2 h, 放入功率为 100 的超声仪中超声分散 30 min, 用去离子水洗涤数次直至中性过滤烘干.

剥离膨润土支撑氟掺杂二氧化钛(TF/EB)制备: 溶胶凝胶法制备二氧化钛, 将氟化铵配成溶液加入到二氧化钛溶胶中, 加入 5 g 剥离的膨润土不断搅拌 3 h, 室温下老化形成的凝胶烘干放入马弗炉中煅烧, 煅烧温度为 400 ℃.

1.3 材料表征

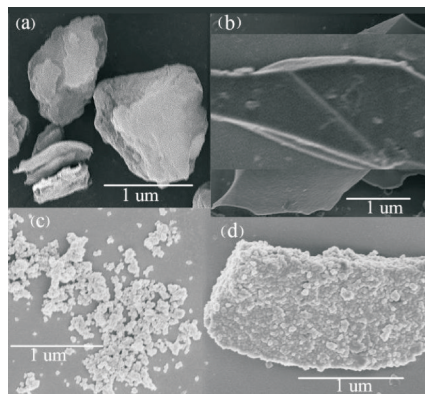
场发射扫描电镜(FESEM)分析, 使用美进口型号 FEI Verios 460 的场发射型扫描显微镜来分析样品的表面形貌特征; X 射线衍射分析(XRD), 采用日本制造的型号 D/max2200PC Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 2θ 扫描角度为 $4^\circ \sim 80^\circ$; 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试, 采用德国布鲁克公司型号 Vertex70 的红外光谱仪, 分析样品官能团特征, 扫描范围在 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$; X 光电子能谱(XPS), 利用英国制造型号为 AXIS SUPRA 对样品的化学组成和结构进行分析; 电子顺磁共振(EPR), 使用德国制造型号为 Bruker E500 来检测样品中的氧空位; 使用紫外分光光度计安捷伦型号 Cary60 测试样品在 200

$\sim 800\text{ nm}$ 范围里的漫反射光谱, 表征对紫外-可见光的吸收能力.

2 结果与讨论

2.1 场发射扫描电子显微镜(FESEM)

图 2 是膨润土和二氧化钛的 SEM 图. 其中图 2(a)是天然膨润土的形貌图, 可以清楚看到天然膨润土的层状结构. 图 2(b)是经过剥离后的膨润土, 可以看到薄纱般的羽毛结构, 清楚地看到层状膨润土已经变为片状, 细微的纳米薄片是组成膨润土的基本结构单元, 即将膨润土成功剥离. 图 2(c)是氟掺杂后的二氧化钛, 可以看到颗粒状的纳米催化剂. 图 2(d)是剥离膨润土支撑的氟掺杂二氧化钛, 可以看到二氧化钛紧密的贴合在膨润土上, 即已成功制备膨润土支撑氟掺杂二氧化钛样品.

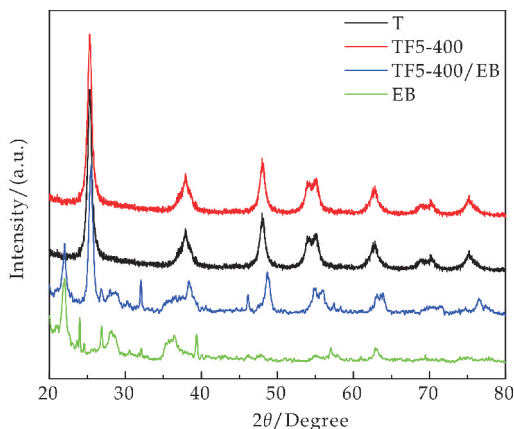


(a)天然膨润土(b)剥离膨润土(c)氟掺杂二氧化钛(d)剥离膨润土支撑氟掺杂二氧化钛

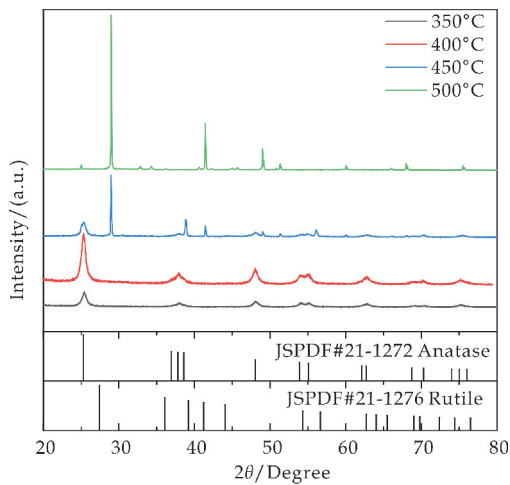
图 2 膨润土和二氧化钛的 SEM 图

2.2 X 射线衍射(XRD)

将所制得的催化剂样品进行 XRD 表征分析, 所得的谱图结果如图 3 所示. 通过将表征所得谱图与标准卡片 JCPDF # 21-1272 和 JCPDF # 21-1276 对比分析可以得出二氧化钛的锐钛矿和金红石相特征峰.



(a)膨润土二氧化钛和氟掺杂的 XRD 图



(b)不同温度煅烧二氧化钛的 XRD 图
图 3 二氧化钛催化剂 XRD

从图 3(a)可以看到,剥离膨润土(EB)的特征峰,膨润土支撑的氟掺杂二氧化钛既有二氧化钛也有膨润土的特征峰,可知二氧化钛成功负载到膨润土上.不同温度煅烧的二氧化钛的 XRD 图可以从图 3(b)看到,350 ℃煅烧下的二氧化钛结晶度不高,450 ℃和 500 ℃煅烧的有金红石相出现,会影响光催化效果.400 ℃下煅烧的样品,可以看到结晶度很高,而且没有金红石相出现,所以选择煅烧温度为 400 ℃.

2.3 傅里叶红外光谱图(FTIR)

从图 4 的红外光谱图可以看到,在 520 cm⁻¹附近出现的吸收峰来自于样品中的 Si—O 键,存在于膨润土中,在 1 400~1 300 cm⁻¹处,来自于 Ti—O—Ti 的拉伸振动,在 3 000~2 500 cm⁻¹和 2 000~1 500 cm⁻¹出现的吸收峰是 O—H 键的伸缩振动吸收峰,这是由于样品中存在的水分子^[20].可以看到出现在剥离膨润土中的特征峰同样出现在了支撑氟掺杂的样品中,这说明已经成功将样品支撑负载于膨润土上.

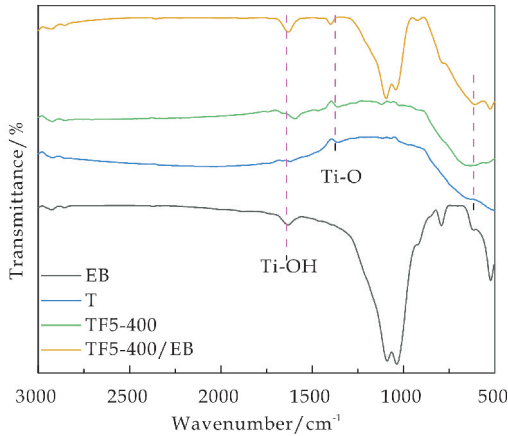
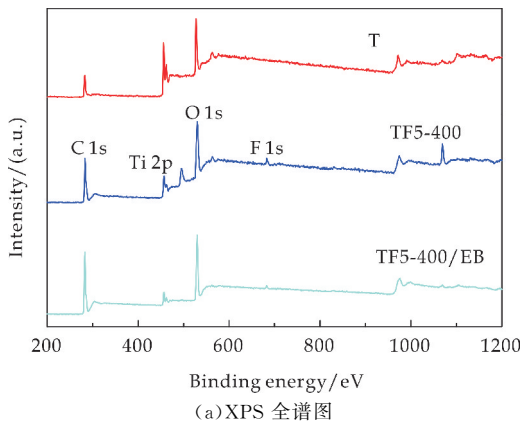


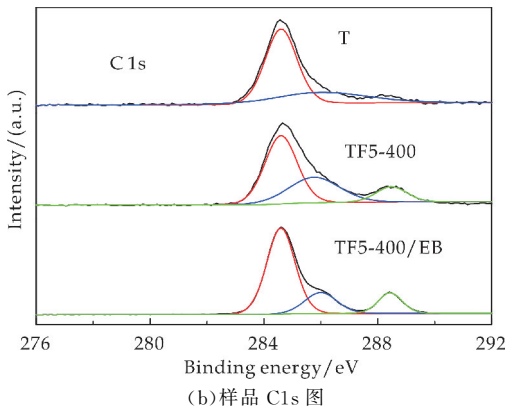
图 4 二氧化钛光催化剂红外图

2.4 X 光电子能谱(XPS)

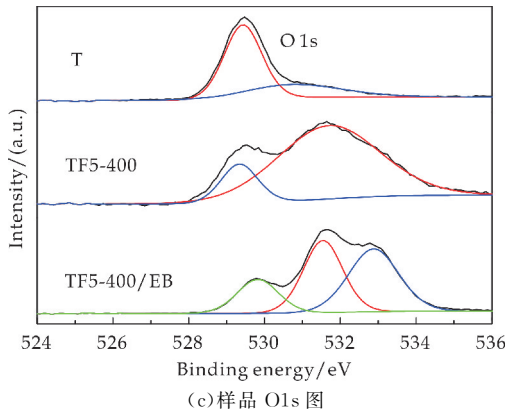
通过 XPS 表征可以分析样品的化学组成,其 XPS 图如图 5 所示.从图 5(a)可以看到,TF5-400/EB 样品中含有 C、O、Ti、F 等元素;在图 5(d)中,二氧化钛 Ti2p 轨道在结合能为 458.3 eV 和 464.1 eV 处分别对应 Ti2p_{3/2}和 Ti2p_{1/2}^[21];当氟掺杂进入二氧化钛中时,从图 5(d)可以看到 Ti2p 轨道在结合能 464.2 eV 和 458.4 eV 处分别对应 Ti2p_{3/2}和 Ti2p_{1/2},在 460 eV 和 457.5 eV 则对应 Ti³⁺2p_{1/2}和 Ti³⁺2p_{3/2};图 5(e)是样品 TF5-400 和 TF5-400/EB 的 F 1s 轨道结合能谱,在 684.6 eV 处是物理吸附在二氧化钛表面而形成的氟化物,在 688 eV 处的小峰是由于氟离子进入二氧化钛晶格中取代了其中的氧原子^[22].通过 XPS 分析可知,一部分氟通过物理吸附在二氧化钛表面,一部分则进入二氧化钛晶格进而形成氧空位.



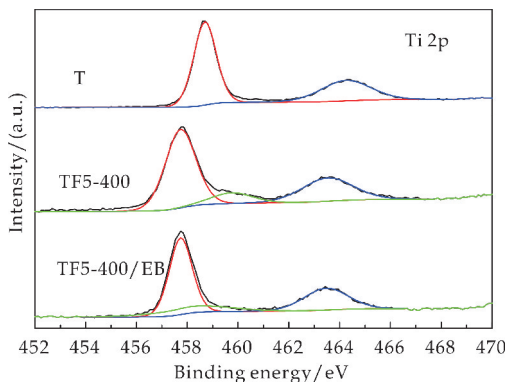
(a)XPS 全谱图



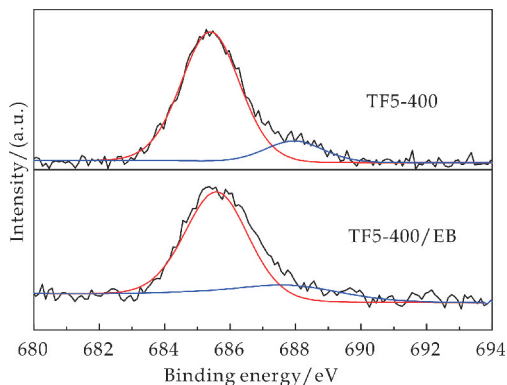
(b)样品 C1s 图



(c)样品 O1s 图



(d) 样品 Ti2p 图



(e) 样品 F1s 图

图 5 氟掺杂二氧化钛的 XPS

2.5 电子顺磁共振(EPR)

为了证明氟的掺杂是否可以引入氧空位,可用 EPR 分析验证. 在图 6 中,氟掺杂的二氧化钛有很大的 EPR 峰,计算 $g=2.002$ 经分析此处的峰来自于氧空位. 因此,氟的掺杂确实产生了氧空位,这与 XPS 分析结果一致.

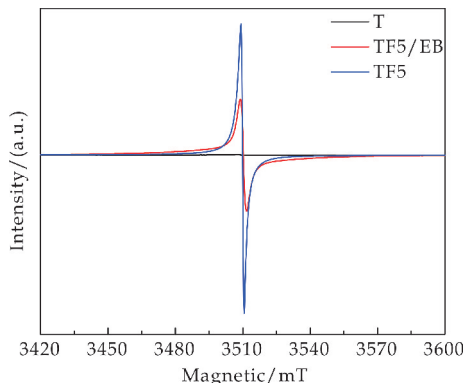
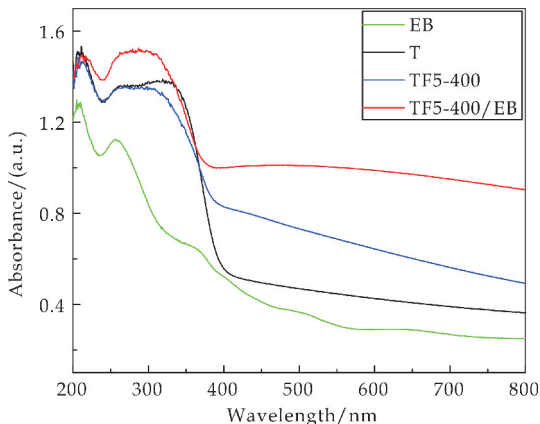


图 6 二氧化钛光催化材料的 EPR

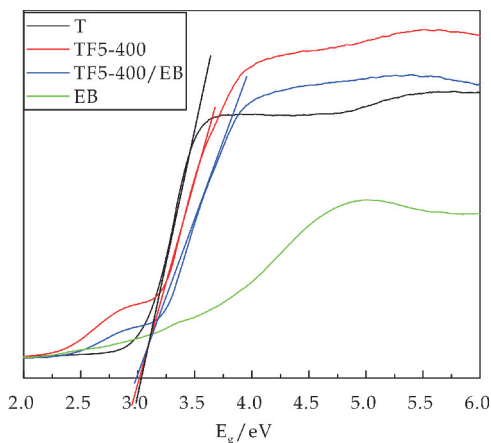
2.6 紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS)

使用紫外可见漫反射光谱对样品的光吸收性能进行表征. 从图 7(a) 可以看到,二氧化钛在大于 400 nm 处没有吸收,氟掺杂后高于 400 nm 处吸收升高. 在 200~400 nm 之间,氟掺杂的二氧化钛光吸收明显高于纯二氧化钛. 根据 Kubelka Munk 函数方程做切线如图 7(b) 所示,氟的掺杂不能直接

减小二氧化钛禁带宽度. 但是,氟掺杂可在二氧化钛中形成氧空位,使样品光吸收红移进而提高光催化效率.



(a) UV-Vis 漫反射光谱



(b) 能带图

图 7 UV-Vis 漫反射光谱

2.7 不同氟掺杂量的影响

在降解过程中,甲醛的初始浓度大约为 120 ppm. 从图 8 可以看到,当氟掺杂量 5% (质量比) 时样品的活性最好. 氟掺杂后的二氧化钛有很高的结晶度,而且氟掺杂的二氧化钛中产生氧空位和三价钛,它们都有利于提高样品活性. 少量的氟不能引入大量用空位,随着氟掺杂量的提高,样品活性会有所提高. 但是氟与钛会存在最佳掺杂比,当氟掺杂量 5% 时,样品的降解活性最好. 因此,样品中的氟掺杂最佳控制在 5%.

2.8 紫外光与可见光降解对比

为了分析氟掺杂进二氧化钛中的作用,进行了两组实验. 一组实验是在全光下实行降解反应,另一组是在加上 420 nm 滤波片的可见光下开始降解过程,甲醛初始浓度依然都控制在约 120 ppm,其结果如图 9 所示.

在图 9(a) 中,紫外光下降解可知膨润土支撑 5% 氟掺杂的活性最高,剥离膨润土可以将甲醛吸

附使得降解快速发生,对应降解过程产生的二氧化碳如图 9(c)所示,可知降解过程中甲醛完全矿化.图 9(b)是在 420 nm 可见光的降解,对应图 9(d)中产生的二氧化碳量,与纯的二氧化钛相比,氟掺杂的样品降解率有所提高.这与 XPS 分析结果相对应,氟离子在二氧化钛有两种存在形式,一是物理吸附在二氧化钛表面,使得样品有更多的羟基自由基,有利于甲醛的氧化.另一种是氟离子取代氧离子,产生氧空位和三价钛,使得光吸收红移,会在可见光响应.

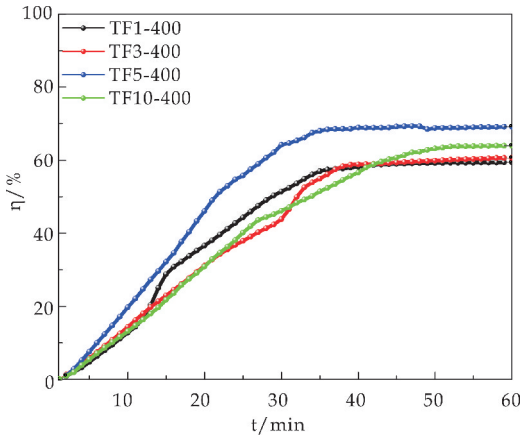
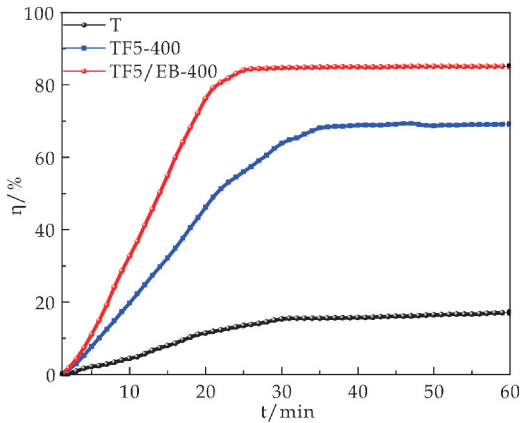
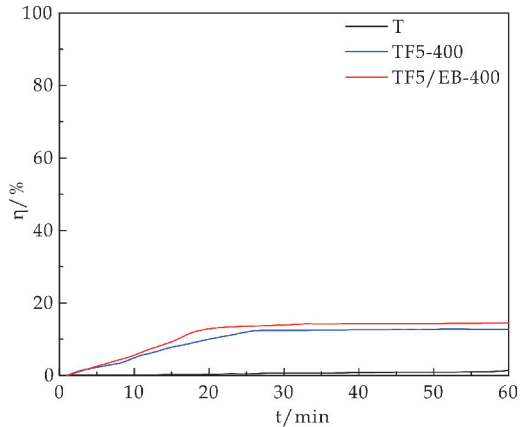


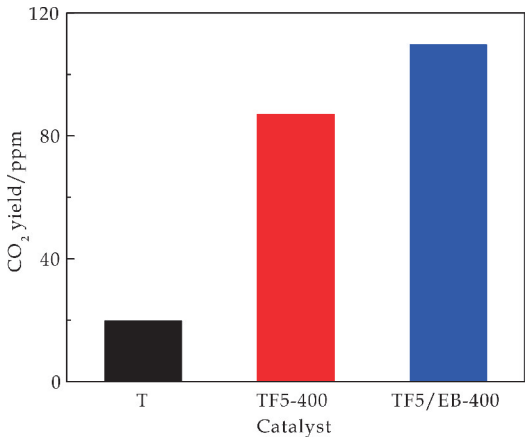
图 8 不同氟掺杂降解



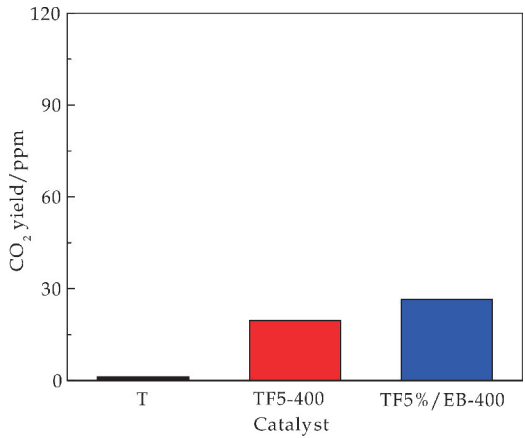
(a)紫外光下的降解



(b)可见光下的降解



(c)紫外光下 CO₂ 的产生



(d)可见光下 CO₂ 的产生

图 9 可见光与全光下的降解比较

2.9 稳定性测试

样品的稳定性是考察是否可以在实际应用的 关键,稳定性好的样品可以重复使用节约成本. 经过降解甲醛实验可知,剥离膨润土支撑 5% 氟掺杂 二氧化钛(TF5-400/EB)降解活性最高,重复五次 实验之后样品的稳定性良好.图 10 是经过 5 次重 复降解甲醛的数据图,可以看到经过五次实验,样 品降解效率依然稳定,因此可知样品很稳定.

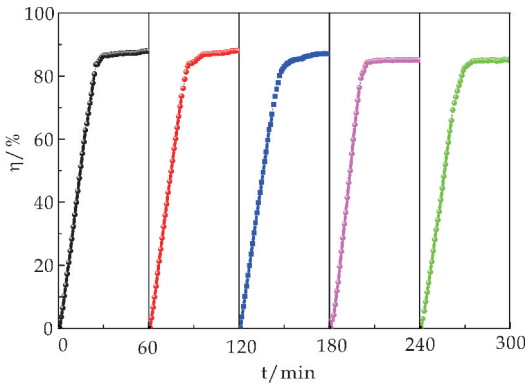


图 10 循环实验

3 结论

本文成功地制备出了剥离膨润土支撑的氟掺杂二氧化钛. 经过一系列表征和活性测试表明, 当氟掺杂量为 5%、煅烧温度 400 °C 时, 样品活性最高; 通过 XPS 和 EPR 分析可知, 吸附在二氧化钛表面的氟会产生大量的羟基自由基, 使得样品的活性提高. 一部分氟离子进入二氧化钛晶格中产生氧空位和三价钛, 使得样品吸光红移, 在可见光处会有吸收响应; 将天然膨润土剥离后支撑二氧化钛可使得剥离后的膨润土比表面积增大, 导致样品可以吸附大量甲醛而快速降解, 并且样品很容易回收.

参考文献

- [1] Seung H Shin, Wan K Jo. Volatile organic compound concentrations, emission rates, and source[J]. *Chemosphere*, 2012(89): 569-578.
- [2] Yu Huang, Steven Sai Hang Ho, Yanfeng Lu, et al. Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect[J]. *Molecules*, 2016, 1(21): 1-20.
- [3] Xiaoyuan Ji, Zhiguo Su, Songping Zhang, et al. A TiO₂-horseradish peroxidase hybrid catalyst based on hollow nanofibers for simultaneous photochemical-enzymatic degradation of 2,4-dichlorophenol[J]. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(14): 1-22.
- [4] André Fernandes, Michal Gagol, Patrycja Makoš, et al. Integrated photocatalytic advanced oxidation system (TiO₂/UV/O₃/H₂O₂) for degradation of volatile organic compounds[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019 (224): 1-14.
- [5] Hailong Dou, Dan Long, Xi Rao, et al. Photocatalytic degradation kinetics of gaseous formaldehyde flow using TiO₂ nanowires[J]. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 4(7): 4 456-4 465.
- [6] Till Cremer, Stephen C. Jensen, Cynthia M, et al. Enhanced photo-oxidation of formaldehyde on highly reduced o-TiO₂(110)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 50(118): 29 242-29 251.
- [7] Alireza Haghighat, Fariborz Haghighat, Chang Seo Lee, et al. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 247-269.
- [8] Seunghyun Weon, Wonyong Choi. TiO₂ nanotubes with open channels as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 220(12): 1-29.
- [9] Javier Fernández, Ángel Berenguer, Cazorla Amorós Diego, et al. Photocatalytic oxidation of VOCs in gas phase using capillary microreactors with commercial TiO₂ (P25) fillings[J]. *Materials*, 2018, 7(11): 1-10.
- [10] Lei Zenga, Zhao Lu, Minghui Li, et al. A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO₂ nanoparticle with high photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 308-316.
- [11] Hyunwoong Park, Yiseul Park, Kim Wooyul, et al. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2013, 9(15): 1-20.
- [12] Hongli Liu, Yaping Ma, Jin Yang, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of VOCs by CO₂-assisted synthesized mesoporous carbon confined mixed-phase TiO₂ nanocomposites derived from MOFs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 69(250): 337-346.
- [13] C L Bianchi, S Gatto, Zoran L, et al. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 146: 123-130.
- [14] Agatino Di Paola, Marianna Bellardita. Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 34(113): 15 166-15 174.
- [15] Seunghyun Weon, Jungwon Kim, Choi Wonyong, et al. Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 17(220): 1-8.
- [16] Xufang Qian, Meng Ren, Dongting Yue, et al. Mesoporous TiO₂ films coated on carbon foam based on waste polyurethane for enhanced photocatalytic oxidation of VOCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017(212): 1-6.
- [17] Judith Ouwehand, Erik Van Eynde, Silvia Lenaerts, et al. Titania-functionalized diatom frustules as photocatalyst for indoor air purification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 17(226): 303-310.
- [18] Quanjun Xiang, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec, et al. Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂ films consisted of flower-like microspheres with exposed {001} facets[J]. *Chemical Communications*, 2011, 65(47): 4 532-4 534.
- [19] Farnaz Fazlali, Ali Reza Mahjoub. Adsorption of toxic heavy metals onto organofunctionalized acid activated exfoliated bentonite clay for achieving wastewater treatment goals [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 42(152): 338-350.
- [20] Yinhua Jiang, Yingying Luo. Equilibrium and kinetic studies of C. I. basic blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273(46): 448-456.
- [21] R Sanjines, H Tang, Berger H, et al. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75: 2 945-2 951.
- [22] E. M. Samsudin, S. B. A. Hamid, Joonching Juan, et al. Hamid. Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO₂ photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 370(1): 380-393.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0025-06

一株耐镉促生菌的筛选、鉴定及对番茄幼苗生长与镉累积的影响

魏 婷, 孙燕妮, 李 鲜

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:从番茄根际分离并筛选出了一株耐镉(cadmium, Cd)的细菌菌株 D36, 利用 16S rDNA 序列对该菌进行了分子生物学鉴定, 并分析其促生性能. 通过水培实验, 研究了 Cd 胁迫下接种该菌株对番茄幼苗生长及 Cd 累积的影响. 结果表明, 该菌株属于鞘氨醇单胞菌(*Sphingomonas* sp.), 具有溶磷、产铁载体和产吲哚乙酸的性能; 接种该菌株使得 Cd 胁迫下番茄幼苗的根长、株高分别提高了 210.74% 和 14.97%, 地上部和地下部的鲜重分别提高了 18.33% 和 15.09%, 总叶绿素含量提高了 13.40%, 根部 H₂O₂ 含量降低了 35.09% 且 POD 活性提高了 74.94%, 同时, 接种 D36 使得番茄根部的 Cd 含量降低了 27.63%, 地上部 Cd 含量无显著性变化($p < 0.05$). 为采用环境友好的植物根际促生菌调控作物 Cd 累积、缓解植物 Cd 胁迫提供理论依据.

关键词:镉胁迫; 促生菌; 16S rDNA; 叶绿素; 过氧化物酶; 番茄

中图分类号:X172 **文献标志码:**A

Isolation and identification of a cadmium-resistant growth-promoting bacterium and its effects on the growth and cadmium accumulation of tomato plants

WEI Ting, SUN Yan-ni, LI Xian

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this study, a cadmium (Cd)-resistant bacterium D36 was isolated from the rhizospheric soil of tomato plants. The 16S rDNA gene was amplified and the plant growth-promoting properties were identified, the effects of D36 on the growth and Cd accumulation in tomato plants were investigated via hydroponic experiment. The results indicated that the obtained strain belongs to the genus of *Sphingomonas*, and it has phosphate solubilization, siderophores production and indoleacetic acid production properties. Under Cd stress, D36 inoculation increased the root length and plant height of tomato plants by 210.74% and 14.97%. The fresh weight of the shoots and roots was increased by 18.33% and 15.09%, respectively. Total chlorophyll content was increased by 13.40%. Meanwhile, the H₂O₂ content was decreased by 35.09% in tomato roots and the POD activity was increased by 74.94%. Be-

* 收稿日期:2020-01-17
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0100); 陕西科技大学自然科学预研基金项目(2016GBJ-19)
作者简介:魏 婷(1983—), 女, 陕西宝鸡人, 讲师, 博士, 研究方向:植物重金属抗性

sides, D36 inoculation markedly decreased the Cd content in tomato roots by 27.63%. Taken together, our results indicated that D36 could modulate growth and Cd uptake of the tested plants. This study might provide a promising way of using PGPR control Cd uptake in food crops.

Key words: cadmium stress; plant growth-promoting bacteria; 16S rDNA; chlorophyll; POD; tomato

0 引言

镉(Cadmium, Cd)是自然界中存在的一种重金属微量元素,也是公认的致癌、致畸、致突变物质,具有很强的生物毒性。Cd 矿的开采、含 Cd 废弃物的不合理的排放及农业化学品的不合理使用,导致我国农田土壤 Cd 累积和超标问题日益突出^[1,2]。土壤中的 Cd 可通过质外体或共质体途径进入植物体内^[3],造成农作物产量和品质下降,同时, Cd 可以通过食物链进入人体从而引发严重的健康问题。因此,有效地治理和安全利用 Cd 污染土壤对于保障农产品品质和人体健康具有重要意义。

传统的物理、化学方法修复重金属污染土壤成本高,且容易造成土壤结构破坏并给环境带来二次污染,不宜大面积推广。近年的研究发现,重金属污染土壤中的根际促生菌(Plant growth-promoting rhizobacteria, PGPR)与植物根系以及土壤形成特殊根际微环境,影响植物重金属吸收、转运过程及对重金属的抗性^[4,5]。因此, PGPR 诱导植物解毒系统来对抗重金属胁迫逐渐成为了研究的热点。PGPR 能够通过其自身代谢活动来提高根际土壤中重金属元素的生物有效性,还可通过分泌植物生长激素吲哚-3-乙酸(IAA)、铁载体以及促进植物对矿物元素(磷)吸收来促进种子萌发,提高叶绿素含量,增强光合效率,促进了植物的生长,间接提高植物对重金属的抗性^[6]。与此同时, PGPR 还可以通过影响植物细胞生理活动,激活植物抗氧化酶活性,诱导植物系统抗性,调控植物重金属的吸收、转运相关基因表达,来减轻重金属对植物的毒害作用^[7]。接种植物促生菌 *Bradyrhizobium* sp. 750 能够缓解重金属对于黄羽扇豆的毒害作用,显著增加其生物量,并降低根系重金属(Cd、Pb、Zn 和 Cu)含量与地上部植物组织重金属(Cd 和 Pb)含量^[8]。接种 *Klebsiella* sp. CIK-502 能够增加重金属胁迫下小麦和玉米的生物量,同时显著降低地上部与地下部 Cd 含量^[9]。接种耐 Cu 的根际促生菌可以缓解 Cu 对扁豆的氧化胁迫,同时降低植物体对 Cu

的吸收^[10]。

综上,植物根际促生菌在植物重金属逆境响应中扮演着重要角色,在促进植物生长和提高重金属抗性的同时,可以调控植物对重金属的吸收、转运以及累积,因此,本研究从受 Cd 污染的设施菜地番茄根际土壤中分离到了一株 Cd 抗性的根际促生菌,对其促生性能,以及对番茄幼苗生长和 Cd 累积的影响进行了研究,以期采用环境友好的根际植物促生菌调控作物重金属吸收转运,降低作物可食部分重金属累积,实现中低污染农田安全生产提供新的研究思路与理论支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 土壤样品的收集

土壤样品来自于西安市郊 Cd 污染的设施菜地番茄根际土壤,将番茄连根拔起,轻轻抖动去除非根际土,用小刷子刷取植物样品根际土,4℃保存备用。

1.1.2 培养基

LB 液体培养基:胰蛋白胨 10 g,酵母浸粉 5 g, NaCl 10 g,用 ddH₂O 溶解并定容至 1 L。LB 固体培养基:在 LB 液体培养基中加琼脂粉 20 g/L;无机磷培养基:葡萄糖 10 g、Ca₃(PO₄)₂ 5 g、MgCl₂ · 6H₂O 5 g、MgSO₄ · 7H₂O 0.25 g、KCl 0.2 g、(NH₄)₂SO₄ 0.1 g、蒸馏水 1 000 mL, pH6.8~7.0; MKB 培养基:酪蛋白氨基酸 5.0 g、甘油 15 mL、K₂HPO₄ 2.5 g、MgSO₄ · 7H₂O 0.2 g、纯水 1 000 mL, pH7.2。

1.1.3 供试番茄种子

番茄种子(石红 3 号)购自于新疆石河子蔬菜研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 根际促生菌的分离

取 0.1 g 根际土加入含有 1 mL 无菌水的灭菌离心管中,充分混匀并逐级稀释,分别从浓度为 10⁻⁴、10⁻⁵、10⁻⁶ 的稀释液中取 0.1 mL 的菌悬液

涂布在 LB 平板上,28 ℃ 培养 72 h. 从平板上挑取不同形态的单菌落纯化后用接菌环依次挑至 Cd 浓度为 200 mg/L、300 mg/L 和 400 mg/L 的 LB 平板上,选择耐 Cd 能力强、生长速度快的菌株转至 LB 斜面培养基 4 ℃ 条件下保藏备用.

1.2.2 根际耐 Cd 促生菌的促生性能测定

产吲哚乙酸 (IAA) 能力的测定:5 mg/mL 色氨酸母液经 0.22 μm 过滤除菌后备用. 取 1 mL 悬浮菌液 (10⁸ CFU/mL) 接种于 100 mL 含色氨酸的 LB 液体培养基中,对照组加入 1 mL LB 培养基,于 29 ℃、180 r/min 的摇床中振荡培养 48 h,离心取 1 mL 上清液与 2 mL Salkowski 试剂 (150 mL 浓 H₂SO₄、250 mL 蒸馏水、7.5 mL 0.5 mol/L FeCl₃ · 6H₂O) 充分混合,将混合物在室温下温育 20 min,在 535 nm 处测量吸光度,然后通过标准曲线确定 IAA 含量^[11].

溶磷性能测定:取 1 mL 悬浮菌液 (10⁸ CFU/mL) 接种于 50 mL 灭菌的无机磷液体培养基中,29 ℃、180 r/min 的摇床中振荡培养 5 天,8 000 r/min 下离心 10 min,取上清液采用钼锑比色法测定有效磷含量^[12].

产铁载体能力的测定:根据孙磊等^[13]的方法测定. 取 1 mL 悬浮菌液 (10⁸ CFU/mL) 接种于 50 mL 经灭菌的 MKB 培养基中,29 ℃、180 r/min 的摇床中振荡培养 5 天,离心取上清液加入等体积的 CAS 检测液,静置 1 h 后测定 OD₆₃₀ (A),未接菌的 MKB 培养基 OD₆₃₀ (Ar),A/Ar 值在 0~0.6 表示产铁载体能力较强,在 0.6~0.8 表示产铁载体能力中等,在 0.8~1 之间表示较弱. 根据公式 (1) 计算菌产铁载体量:

铁载体活性 (%) = [(Ar - A)/Ar] × 100% (1)

1.2.3 菌株的分子生物学鉴定及系统发育树的构建

采用细菌基因组 DNA 提取试剂盒 (天根生化科技有限公司) 提取供试菌株的总 DNA. 用细菌通用引物 27F: 5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3', 1492R: 5'-GGTTACCTTGTTACGACTT-3' 进行 16S rDNA 基因的扩增,将 PCR 扩增产物送上海生工进行测序. 所得序列与 GenBank 中相关序列进行同源性比对,利用 MEGA7.0 中的 Neighbor-joining analysis 构建系统发育树.

1.2.4 水培实验

番茄种子用 10% 次氯酸钠消毒并均匀播种于蛭石中,置于自动控制生长室中 (16 h 光照/8 h 黑暗条件、温度 26 ℃/20 ℃、相对湿度 75%). 待其

长至两叶一心期转至 Hoagland 营养液中并定期换营养液,培养三周后选取长势一致的幼苗进行接菌处理. 将分离得到的 Cd 抗性菌株 D36 在 LB 液体培养基中进行活化,并于 28 ℃ 培养 18 h 后离心,将得到的菌体用无菌水重悬至 OD₆₀₀ = 1.0 时即得到待处理菌液. 将需要接菌处理番茄幼苗根部浸泡于 D36 菌悬液中 2 h,未接菌的用去离子水作为对照. 3 天后对番茄幼苗进行 2 mg/L 的 Cd (CdCl₂ · 2.5H₂O) 处理. 本研究共包括四个处理组:CK、Cd、D36、D36 + Cd,每个处理 24 株苗子. 在 Cd 处理 7 天后收样,整个实验重复三次.

1.2.5 根长株高与鲜重的测定

用直尺测量番茄植株的根长与株高,用去离子水冲去根部残留营养液,并用滤纸吸干水分,用天平称取番茄各器官的鲜重.

1.2.6 叶绿素含量的测定

取 0.2 g 新鲜番茄叶片,加入 10 mL 体积分数为 95% 的乙醇避光研磨成匀浆并过滤,用酶标仪测定在波长 665 nm、649 nm 和 470 nm 的吸光度,以 80% 乙醇为空白调零. 再计算出叶绿素 a 和叶绿素 b 的含量^[14].

1.2.7 H₂O₂ 含量及过氧化物酶 (POD) 活性测定

H₂O₂ 含量的测定使用 H₂O₂ 含量检测试剂盒进行 (上海索莱宝生物科技有限公司). POD 活性的测定采用愈创木酚法^[15].

1.2.8 Cd 含量的测定

分开收集番茄幼苗的地上部与地下部,根部在 5.0 mmol/L 的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-Na₂) 溶液中解析 15 min,去除根表面吸附的 Cd,然后用去离子水冲洗数次,并将地上部与地下部烘干称重进行消解,最后使用原子吸收光谱仪进行 Cd 含量的测定^[16].

1.2.9 数据分析

本实验采用 Excel 2010 统计数据,采用 SPSS 20.0 进行单因素方差分析和多重比较 ($p < 0.05$),用 Origin Pro 8 软件进行绘图,所有数据均为三次实验平均值.

2 结果与讨论

2.1 耐 Cd 促生菌的分离及分子生物学鉴定

从番茄根际土壤中筛选出 38 株根际耐 Cd 促生菌,其中菌株 D36 对 Cd 的耐受性最高,可以在 Cd 浓度为 400 mg/L 的 LB 平板上生长,且生长速度相对较快. 故选用该菌株进行后续实验. NCBI BLAST 分析表明,菌株 D36 与鞘氨醇单孢菌

(*Sphingomonas* sp.) 的 16S rDNA 序列相似度达到 99%。对菌株 D36 的 16S rDNA 序列用 MEGA7.0 分析软件构建系统发育树,如图 1 所示。结果表明,

番茄根际耐 Cd 促生菌 D36 为鞘氨醇单孢菌 (*Sphingomonas* sp.),该菌株的 GenBank 登录号为 MN540917。

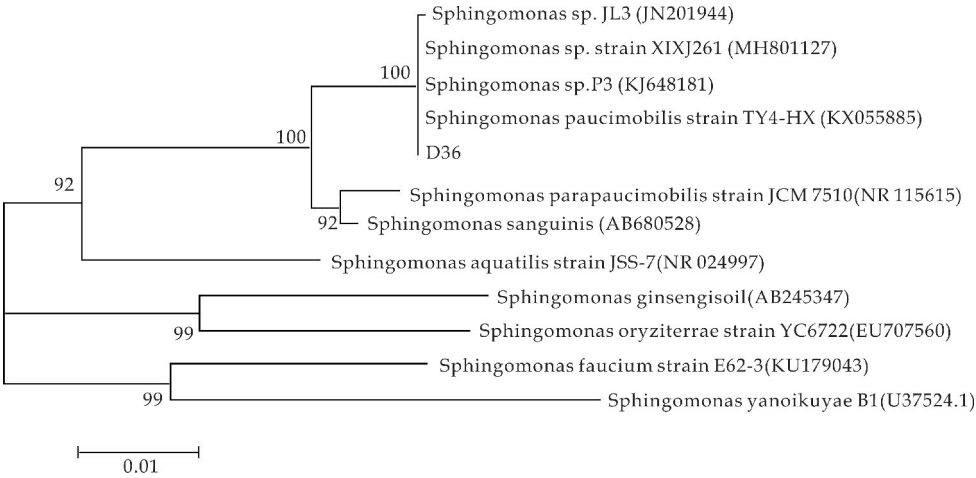


图 1 根际耐 Cd 促生菌 D36 的系统发育树

2.2 菌株 D36 溶磷、产 IAA 和产铁载体能力

吲哚乙酸(IAA)是植物体中普遍存在的生长素类物质,能促进植物细胞的伸长和细胞分裂,低水平的 IAA 能促进植物初生根的伸长,高浓度则可促进次生根和不定根的伸长。本研究表明,菌株 D36 能产生 4.19 ± 0.29 mg/L 的 IAA,其产 IAA 的能力较强,说明 D36 具有潜在的促生根系生长的能力。促生菌可以通过分泌低分子有机酸,降低 pH 使难溶磷或不溶磷转换为植物易于吸收的有效态磷,由表 1 可知,D36 溶磷能力为 21.72 ± 1.03 mg/L,具有促进植物磷元素吸收的性能。此外,PGPR 能分泌一些与铁具有较高亲和力的嗜铁素,从而结合铁元素供植物生长^[17]。由表 1 可知,D36 的产铁载体活性在 0~0.6 之间,产铁载体能力较强,故 D36 能通过较强的产铁载体能力整合铁元素促进植物生长。综上所述,D36 具有潜在的促生能力。

表 1 菌株 D36 溶磷、产 IAA 和产铁载体能力

菌株	IAA 分泌量 /(mg/L)	溶磷量 /(mg/L)	产铁载体活性 /%
D36	4.19 ± 0.29	21.72 ± 1.03	20.43 ± 0.03

2.3 接种 D36 对 Cd 胁迫下番茄根长株高的影响

重金属胁迫通常能够抑制植物根尖细胞分裂或根的伸长^[18]。如图 2 所示,Cd 处理组番茄的根长与株高显著低于 CK 对照组 ($p < 0.05$),分别降低了 37.09%和 17.55%,表明 2 mg/L 的 Cd 胁迫会抑制番茄幼苗的生长。D36 处理组的根长与株高显著高于 CK,分别增加了 112.30%和 16.53%。D36+Cd 处理组的根长与株高与 Cd 处理组相比

分别增加了 210.74%和 14.94%,说明接种 D36 菌株能显著缓解 Cd 胁迫引起的番茄生长抑制。其原因可能是 D36 通过产生 IAA 促进植物根系生长发育,IAA 是一种重要的促进植物细胞分裂的物质,会促进植株根的伸长以加强营养元素的吸收,同时促进茎的伸长和形成维管组织。此外,D36 通过溶磷和产铁载体增加了根系对水分与养分的吸收从而缓解 Cd 胁迫对番茄幼苗生长的抑制^[19],这一结果与 Asghar 等^[20]的结果一致。有研究表明,PGPR 可增加山豆根组培的新根数,诱导根部形成多个根尖,使根系变粗壮,这不仅有利于植物对营养物质的吸收,也利于提高有益微生物对根部的浸染率^[21]。

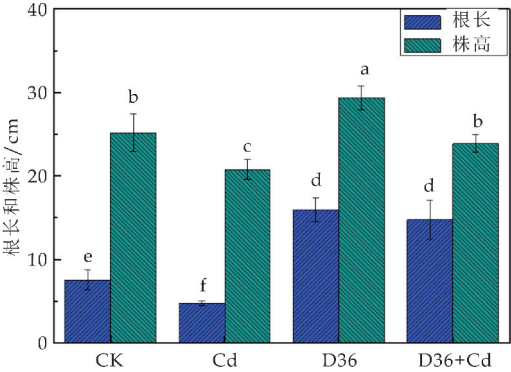


图 2 不同处理对番茄根长与株高的影响

2.4 接种 D36 对 Cd 胁迫下番茄鲜重的影响

已有研究表明,有益的微生物-植物相互作用可以缓解重金属胁迫导致的植物生长抑制^[22]。如图 3 所示,Cd 胁迫使得番茄地下部与地上部的鲜重分别降低了 23.85%和 42.19%,说明 Cd 处理会抑制番茄的生长发育,从而降低番茄植株的鲜重。D36+Cd 处理组番茄地下部与地上部均显著高于

Cd 处理组,分别增加了 15.09%和 18.33%,说明 D36 通过产生生长激素和分泌铁载体以及溶解无机盐的方式促进了养分吸收进而促进了番茄幼苗的生长,使其鲜重增加,从而缓解了 Cd 胁迫对番茄生长的抑制。

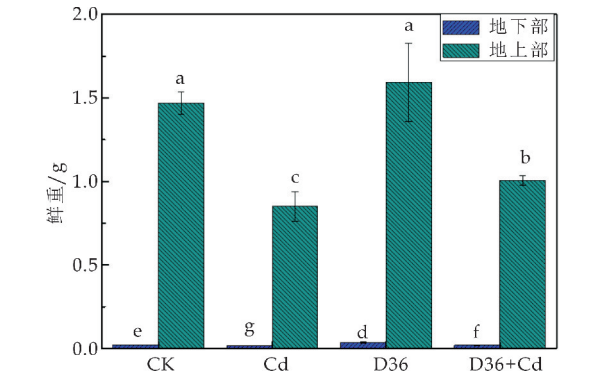


图 3 不同处理对番茄鲜重的影响

2.5 接种 D36 对 Cd 胁迫下番茄叶绿素含量的影响
重金属能通过破坏光合作用中的电子传递和叶绿素完整性影响植物光合作用,许多植物在重金属胁迫下都出现了叶片失绿的现象,有研究表明,在 Cd 胁迫下根际促生菌可提高叶绿素含量,减少 Cd 对植物光合作用的影响^[23]。

如图 4 所示,与 CK 相比,Cd 处理组的番茄叶绿素 a、叶绿素 b 和叶绿素 a+b 含量分别下降了 7.76%、9.03%和 8.41%,说明 Cd 抑制了番茄幼苗叶绿素合成过程中一些关键酶的活性,使叶绿体的光合膜蛋白中心离子发生改变,从而导致了叶绿素含量降低^[24];与 Cd 处理组相比,D36+Cd 处理组的番茄叶绿素 a、叶绿素 b 和叶绿素 a+b 含量分别提高了 11.19%、13.53%和 13.40%,说明在 Cd 胁迫下,D36 菌株能显著提高叶绿素浓度,可能是由于 D36 作为根际促生菌增加了叶绿素合成必需元素的吸收,从而增加了番茄的叶绿素含量。

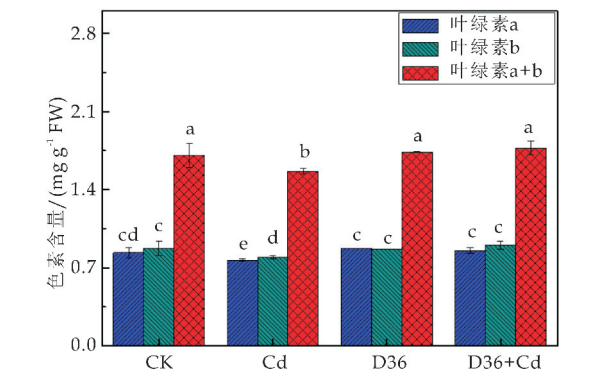


图 4 不同处理对番茄叶绿素含量的影响

2.6 接种 D36 对 Cd 胁迫下番茄 H₂O₂ 含量的影响
重金属胁迫时,植物体内会产生大量的活性氧 (ROS),引起氧化胁迫和膜脂过氧化,最终导致代谢失衡和对植物造成毒害。H₂O₂ 是植物体内广泛

存在的活性氧自由基,能与生物大分子反应,从而破坏细胞结构与功能^[25]。

如图 5 所示,Cd 胁迫显著提高了番茄根部的 H₂O₂ 含量,而叶部 H₂O₂ 含量在各处理组之间无显著性差异 ($p < 0.05$)。其原因在于 Cd 和 D36 均通过根部作用于植物,故根部的氧化胁迫水平差异较为显著。与 Cd 处理组相比,D36+Cd 处理使得番茄根部的 H₂O₂ 含量降低了 35.09%,说明接种 D36 菌株能显著降低 Cd 胁迫下 H₂O₂ 的含量,从而减少活性氧自由基对番茄幼苗细胞结构和功能的破坏。

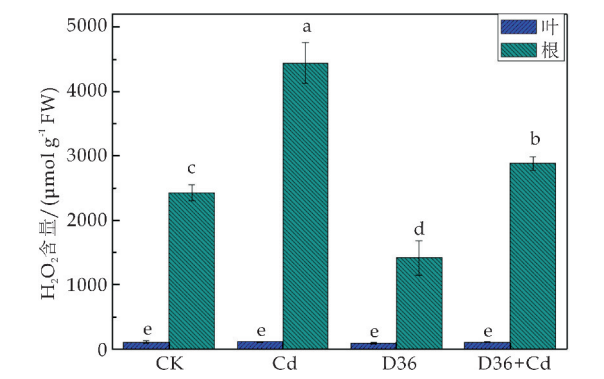


图 5 不同处理对番茄 H₂O₂ 含量的影响

2.7 接种 D36 对 Cd 胁迫下番茄过氧化物酶活性 (POD) 的影响

过氧化物酶 (POD) 可以将 H₂O₂ 催化分解成 H₂O 和 O₂,从而抵御 H₂O₂ 对植物造成的毒害。如图 6 所示,Cd 胁迫下,番茄根部与叶部的 POD 活性分别提高了 116.01%和 164.65%,说明在 Cd 胁迫下植株启动了防御机制来清除过量的 H₂O₂,以抵御 Cd 胁迫造成的氧化损伤。与 Cd 处理组相比,D36+Cd 处理组根部与叶部的 POD 活性分别增加了 74.94%和 3.81%,说明 D36 菌株可以通过提高番茄自身的 POD 活性来清除过量的 H₂O₂,减少 Cd 对番茄的毒性。

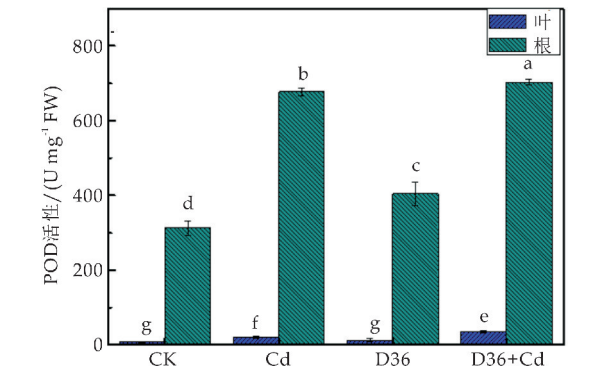


图 6 不同处理对番茄幼苗 POD 活性的影响

2.8 接种 D36 对 Cd 胁迫下番茄 Cd 含量的影响
Cd 虽不是植物的必须元素,但是可以通过质外体和共质体途径进入植物体内并在植物体内累

积. 研究表明,PGPR 能调节不同植物的重金属吸收,且重金属毒性与植物体内重金属浓度直接相关^[26].

本研究测定了接种 D36 对番茄 Cd 含量的影响,结果如图 7 所示,与 Cd 处理组相比,D36+Cd 处理使得番茄根部的 Cd 含量降低了 27.63%,地上部 Cd 含量无显著性差异($p<0.05$). 说明 D36 菌株能通过显著减少番茄地下部的 Cd 含量来缓解番茄的 Cd 毒害,从而减轻了 Cd 对番茄的氧化胁迫、生长抑制和对叶绿素合成的抑制. 其原因可能是 PGPR 在一定条件下分泌的高分子聚合物,包括胞外多糖、蛋白质和核酸等,富含负电官能团,具有优越的金属键合性,与土壤中的重金属离子发生静电吸附作用,从而限制了金属离子的活动范围^[27],同时,PGPR 可通过调节细胞生理活动,诱导植物系统抗性,调控植物重金属的吸收、转运相关基因表达,从而调控植物体内的重金属浓度^[7].

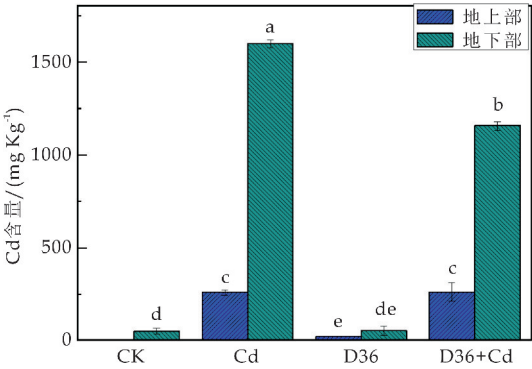


图 7 不同处理对番茄幼苗 Cd 含量的影响

3 结论

本研究从 Cd 污染的番茄根际土壤中分离得到了 D36 菌株,经 16S rDNA 分子生物学鉴定为鞘氨醇单孢菌,该菌具有溶磷、产 IAA 和产铁载体性能,并具有较高的 Cd 抗性.

水培实验结果显示,接种该菌显著提高了番茄的根长、株高以及植株鲜重,有效缓解 Cd 胁迫对番茄生长的抑制.也显著提高了番茄叶片中的叶绿素含量,降低了番茄根部的 H₂O₂ 含量并提高 POD 活性,同时,接种 D36 有效降低番茄根部的 Cd 含量,从而提高番茄的 Cd 抗性,减轻 Cd 对番茄的毒害.该研究可以为采用环境友好型的植物根际促生菌调控作物 Cd 累积、缓解植物 Cd 胁迫提供理论依据.

参考文献

[1] Wei T, Lv X, Jia H L, et al. Effects of salicylic acid, Fe(II) and plant growth-promoting bacteria on Cd accumulation and toxicity alleviation of Cd tolerant and sensitive tomato

genotypes[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 214: 164-171.

[2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11.

[3] Salt D E, Prince R C, Pickering I J, et al. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian mustard[J]. Plant Physiology, 1995, 109(4): 1 427-1 433.

[4] Guo J K, Lv X, Jia H L, et al. Effects of EDTA and plant growth-promoting rhizobacteria on plant growth and heavy metal uptake of hyperaccumulator sedum alfredii hance[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 88: 361-369.

[5] Abid U, Sun H, Muhammad F H M, et al. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria[J]. Environmental and Experimental Botany, 2015, 117: 28-40.

[6] 郭军康,董明芳,丁永祯,等. 根际促生菌影响植物吸收和转运重金属的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(7): 1 228-1 234.

[7] 曾加会,李元媛,阮迪申,等. 植物根际促生菌及丛枝菌根真菌协助植物修复重金属污染土壤的机制[J]. 微生物学通报, 2017, 44(5): 1 214-1 221.

[8] Dary M, Chamber Pérez M A, Palomares A J, et al. "In situ" phytostabilisation of heavy metal polluted soils using Lupinus luteus, inoculated with metal resistant plant-growth promoting rhizobacteria[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 323-330.

[9] Ahmad F, Ahmad I, Khan M S, et al. Screening of free-living rhizospheric bacteria for their multiple plant growth promoting activities[J]. Microbiological Research, 2008, 163(2): 173-181.

[10] Islam F, Yasmeen T, Ali Q, et al. Copper-resistant bacteria reduces oxidative stress and uptake of copper in lentil plants: Potential for bacterial bioremediation[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(1): 220-233.

[11] 郑娜,柯林峰,杨景艳,等. 来源于污染土壤的植物根际促生细菌对番茄幼苗的促生与盐耐受机制[J]. 应用与环境生物学报, 2018, 24(1): 47-52.

[12] 李 懿. 华石斛根际可培养内生细菌分离鉴定及其促生研究[D]. 海南:海南大学, 2015.

[13] 孙 磊,邵 红,刘 琳,等. 可产生铁载体的春兰根内生细菌多样性[J]. 微生物学报, 2011, 51(2): 189-195.

[14] 李赞泽. 根际耐重金属促生菌影响凤眼莲耐受富集 Cd 的机理研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2018.

[15] 陈建勋,王晓峰. 植物生理学实验指导[M]. 广州:华南理工大学出版社, 2015.

[16] 黄晓东,季尚宁. 植物促生菌及其促生机理[J]. 现代化农业, 2002, 276(7): 13-16.

[17] 郭军康. 耐 Cd 植物促生菌对番茄幼苗生长及 Cd 吸收转运的影响机制[D]. 天津:天津大学, 2013.

[18] Elrebii M, Boufi S. Surfactant-free water borne hybrid alkyl-acrylic dispersion: Synthesis, properties and long term stability[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3 631-3 638.

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0031-07

七株富硒乳酸菌的功能特性评价及其抗氧化活性

许牡丹, 贺佳璇, 徐 颖*, 邬淑芳, 张 婷

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:选择七株乳酸菌,富硒培养后对其体外功能特性和抗氧化性进行评价,通过测定无细胞培养物的酶活性确定其抗氧化物质.实验结果表明:七株乳酸菌都有良好的耐硒能力,通过富硒培养其疏水性和抗氧化能力等多种功能特性都有不同程度的提高,胆固醇去除率提高 0.11%~13.76%.实验发现富硒后其谷胱甘肽过氧化物酶(Glutathione peroxidase,GSH-Px)活性为 $7.49\pm0.63\sim10.22\pm0.57$ U/mg,硫氧还蛋白还原酶(Thioredoxin reductase,TrxR)活性为 $3.8\pm0.47\sim6.57\pm0.38$ mU/L,两种酶活都有不同程度的提高,由此推测其主要起抗氧化作用的相关酶可能为 GSH-Px 和 TrxR.

关键词:乳酸菌;富硒培养;功能特性;抗氧化能力

中图分类号:TS201.3 **文献标志码:**A

Evaluation of functional characteristics and antioxidant activity of seven strains of selenium-enriched lactic acid bacteria

XU Mu-dan, HE Jia-xuan, XU Ying*, WU Shu-fang, ZHANG Ting

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Seven strains of lactic acid bacteria were selected and cultured in selenium to evaluate their in vitro functional characteristics and antioxidant activity,and the antioxidants were determined by measuring the enzyme activity of cell free extract. The results showed that seven strains of lactic acid bacteria had good selenium tolerance,and their hydrophobicity,antioxidant capacity and other functional characteristics were improved in varying degrees through selenium enrichment culture. The cholesterol removal rate was increased by 0.11%~13.76%. After selenium enrichment,the GSH-Px activity was $7.49\pm0.63\sim10.22\pm0.57$ U/mg,and the activity of TrxR was $3.8\pm0.47\sim6.57\pm0.38$ mU/L. The activities of the two enzymes were increased to different degrees,so it was speculated that GSH-Px and TrxR were the related enzymes that mainly played an antioxidant role.

Key words:lactic acid bacteria; selenium-enriched culture; functional characteristics; antioxidant capacity

* 收稿日期:2020-01-27

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2017TSCXL-NY-02-03);陕西省科技厅一般项目—农业领域(2020NY-097);陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0094);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-21)

作者简介:许牡丹(1963—),女,陕西泾阳人,教授,硕士,研究方向:果蔬加工与保鲜开发

通讯作者:徐 颖(1978—),女,山东聊城人,讲师,博士,研究方向:食品微生物,xuying@sust.edu.cn

0 引言

乳酸菌是一种存在于人体内的益生菌,被应用于食品及药品行业,一般用来做发酵食品、保健食品及相关药品等^[1]。硒是人体必需的微量元素,能提高人体的免疫力,在抗癌、抗氧化等方面都具有相应的功效^[2]。生物氧化是有机物质在细胞内氧化分解产生二氧化碳、水,并释放出大量能量的过程。机体可通过膳食摄入抗氧化物质,提高机体抗氧化能力,然而化学抗氧化剂仍存在安全问题,达到一定量将损害人体生理机能。

乳酸菌的主要抗氧化成分为抗氧化多肽,是一种天然抗氧化剂。植物乳杆菌、保加利亚乳杆菌、罗伊氏乳杆菌、短乳杆菌、干酪乳杆菌等几种属于乳酸菌的菌种都具有富集硒的能力^[3-6]。研究表明,盐胁迫和热胁迫可以促进鼠李糖乳杆菌富硒能力。富硒乳酸菌可以作为一种添加物添加到功能食品中,在富硒食品的生产过程中要控制加入的量^[7]。

不同种属乳酸菌富硒能力不同^[5]。Yang 等^[8]探究发现保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌对硒的积累量分别达到 $12.05 \pm 0.43 \mu\text{g/mL}$ 和 $11.56 \pm 0.25 \mu\text{g/mL}$,富硒乳酸菌比对照具有更强的抗菌活性。实验评估了 5 株食品级乳酸杆菌菌株的益生菌潜力,显示出在 pH 为 2 的模拟胃液中存活的能力,这些培养物也在含有 1%胆汁盐的模拟肠液中存活^[9]。研究发现从不同食物中筛选出的乳酸菌其特性不同,来自开菲尔粒的菌株在抗菌活性和胆汁盐脱除方面有更好的特性,来自原料乳的菌株具有更好的疏水性和抗氧化特性^[10]。通过富硒提高乳酸菌抗氧化活性,对天然抗氧化剂的开发有重要意义。在实验的基础上选取了 7 株乳酸菌对其进行体外功能特性评定,为富硒乳酸菌及其富硒食品的研发提供理论和实践依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鼠李糖乳杆菌(ATCC 53103, LGG)、嗜热链球菌(BNCC 335885, ST)、嗜酸乳杆菌(ZK-AS 1.2686, LA)、保加利亚乳杆菌(ZK-GIM 1.155, LB)、罗伊氏乳杆菌(ATCC 23272, LR)、干酪乳杆菌(ZK-AS 1.1482, LC)、植物乳杆菌(ATCC 8014, LP)由实验室提供;亚硒酸钠,山东西亚化学工业有限公司;MRS 培养基,北京陆桥技术股份有

限公司。其他试剂均为常见分析纯。

1.2 仪器

722E 型分光光度计,上海光谱仪器有限公司;Varioskan Flash 全波长多功能扫描读数仪,赛默飞世尔科技有限公司;其他均为实验室常见仪器。

1.3 实验方法

1.3.1 菌种活化

将冷冻保存的各菌株接种于 MRS 中,37 °C 培养 24 h 后,再活化两次。

1.3.2 富硒乳酸菌功能特性评估

将活化好的乳酸菌分别接种于含亚硒酸钠和不含亚硒酸钠的液体 MRS 培养基中,37 °C 下培养 24 h,4 000 r/min 离心 5 min。菌体用无菌生理盐水反复洗涤,用生理盐水重悬并调整菌数为 $1 \times 10^9 \text{ CFU/mL}$,制成菌悬液。

(1) 菌株疏水性测定

调节菌液浓度使 A_{600} 的值为 0.5。将 3 mL 乳酸菌悬液加入到 1 mL 二甲苯、三氯甲烷和十六烷中,剧烈涡旋 2 min。静置 30 min 后取水相,测量水相的 A_{600} 值,并与初始值进行比较。按式(1)计算疏水性:

$$\text{表面疏水性} / \% = \frac{A_{\text{初始}} - A_{\text{水相}}}{A_{\text{初始}}} \times 100 \quad (1)$$

(2) 体外模拟胃肠液存活率试验

将稀释好的菌液加入模拟胃液中,37 °C 培养,在 1 h、2 h、3 h 进行活菌计数。3 h 后,取每个菌悬液,加入相同体积的肠液。在 37 °C 下培养,在 1 h 和 3 h 进行活菌计数。存活率以不同时间的 CFU/mL 与 0 h 的 CFU/mL 的百分比计算。

(3) 菌株降胆固醇能力测定

将菌液加入 MRS-胆固醇培养基内,37 °C 培养 24 h,并做空白组实验。采用邻苯二甲醛法对乳酸菌降胆固醇能力进行测定^[11]。

1.3.3 富硒乳酸菌抗氧化能力测定^[12]

分别收集发酵上清液及沉淀菌体,将 1.3.2 得到的菌悬液分为两组,一组为菌悬液组,另一组用于胞内无细胞提取物(CFE)的制备。将乳酸菌菌悬液冰浴超声波破碎细胞(工作 2 s 间歇 1 s,输出功率 100 W)10 min 后,在 4 °C、12 000 r/min 离心 15 min,收集上清液,即为 CFE。

(1) DPPH 自由基清除率

将 2 mL 上清液、菌悬液或 CFE 和 2 mL 的 0.2 mmol/L DPPH·无水乙醇溶液混合,并在黑

暗中反应 30 min. 通过测量 517 nm 处吸光度的降低来监测 DPPH 清除率. 空白组以等体积无水乙醇代替 DPPH 溶液, 对照组以无菌水代替样品. 按式(2)计算清除率:

$$\text{DPPH 清除率} / \% = 1 - \frac{A_i - A_j}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

式(2)中: A_i —样品组的吸光度; A_j —空白组的吸光度; A_0 —对照组的吸光度.

(2) 羟自由基清除率

将 0.5 mL 1,10-邻菲罗啉(6 mmol/L)与 1 mL PBS(pH 7.2)混合, 混匀后加入 0.5 mL 硫酸亚铁(6 mmol/L), 立即混匀, 加 0.5 mL 样品后加入 0.5 mL 过氧化氢(0.1%)和无菌水, 最终总体积为 4 mL. 混合物在 37 ℃ 孵育 1 h, 同时进行空白实验. 在 536 nm 处读取吸光值. 使用式(3)计算羟自由基(OH⁻)清除能力:

$$\text{OH}^- \text{ 清除率} / \% = \frac{A_s - A_1}{A_0 - A_1} \quad (3)$$

式(3)中: A_s —样品吸光度; A_1 —有 1,10-邻菲罗啉、硫酸亚铁和 H₂O₂ 的对照溶液吸光度; A_0 —有 1,10-邻菲罗啉和硫酸亚铁的空白溶液吸光度.

(3) 超氧阴离子自由基清除率

将 0.1 mL 样品与 4.5 mL、pH 8.0 的 Tris-HCl 缓冲液混合, 25 ℃ 水浴 20 min 后, 加入 0.4 mL 25 mmol/L 的邻苯三酚, 于 25 ℃ 水浴反应 5 min, 立即用 2 滴 8 mol/L 的 HCl 终止反应, 在 325 nm 波长处测吸光值即为 A, 用蒸馏水调零. 空白组用无菌水代替样品即为 A₀, 按式(4)计算清除率:

$$\text{超氧阴离子自由基清除率} / \% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

1.3.4 谷胱甘肽过氧化物酶活性和硫氧还蛋白还原酶活性测定

谷胱甘肽过氧化物酶活性按照文献[13]进行测定. 硫氧还蛋白还原酶活性采用硫氧还蛋白还原酶 ELISA 测定试剂盒(上海通蔚科技有限公司), 按照说明操作.

2 结果与讨论

2.1 富硒乳酸菌功能特性评估

2.1.1 菌株疏水性测定

疏水性是益生菌细胞粘附肠道上皮细胞的重要指标之一, 疏水性越高, 益生菌粘附特性越

好^[14]. 脂蛋白可能影响革兰氏阴性菌的表面疏水性^[15], 通过利用表面疏水性和其他特性可以筛选出最佳益生菌特性的菌株. 由图 1 可知, 菌液与不同的有机溶剂疏水性大小依次为: 三氯甲烷>十六烷>二甲苯. 富硒后除保加利亚乳杆菌外其他菌株对二甲苯的疏水性都有提高, 保加利亚乳杆菌的疏水性最大为 17.33±0.27%, 与空白组相比提高了 6.75%. 鼠李糖乳杆菌、植物乳杆菌、保加利亚乳杆菌、嗜酸乳杆菌、嗜热链球菌富硒后对三氯甲烷的疏水性都有提高, 其中罗伊氏乳杆菌的疏水性最大为 30.88±0.41%, 提高了 0.35%. 干酪乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、罗伊氏乳杆菌、嗜热链球菌、嗜酸乳杆菌富硒后对十六烷的疏水性都有提高, 罗伊氏乳杆菌的疏水性最大为 47.88±0.39%, 提高了 18.95%.

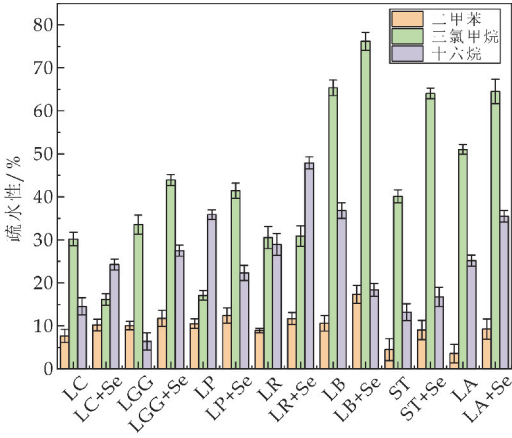


图 1 乳酸菌富硒前后疏水性

2.1.2 体外模拟胃肠液存活率

由表 1 可知, 不同培养时间菌株的存活率不同, 富硒培养使不同时间活菌数有所提高. 在模拟胃液中 1 h 后, 菌株存活率较高, 鼠李糖乳杆菌存活率最高为 96.41±0.71%, 嗜热链球菌通过富硒存活率提高, 是空白组的 1.06 倍. 2 h 后, 富硒嗜酸乳杆菌与空白组相比提高了 5.75%. 3 h 后, 富硒乳酸菌相比空白组存活率较高, 植物乳杆菌提高最大, 是空白组的 1.09 倍. 在模拟肠液中 1 h 后, 七株菌株存活率较高, 嗜酸乳杆菌富硒后提高了 3.21%. 3 h 后, 乳酸菌存活率仍然较高, 鼠李糖乳杆菌存活率最高为 73.34±0.96%, 是空白组的 1.02 倍. 乳酸菌对胃肠环境的耐受性和对肠上皮细胞的粘附与 luxS/AI-2 有关, 研究表明了 luxS 基因在植物乳杆菌 KLDS1.0391 的抗逆性和粘附能力中的作用^[16]. 由于菌株的特异性, 不同菌株对胃肠液的耐受性存在显著差异 (P<0.05), 因此, 通

过体外模拟胃肠道环境筛选高存活率益生菌具有 重要意义^[17].

表 1 七株乳酸菌富硒培养前后体外模拟胃肠液存活率测定

菌株 /(log CFU/mL)	培养时间					
	0 h	模拟胃液存活率/%			模拟肠液存活率/%	
		1 h	2 h	3 h	1 h	3 h
LC	9.17 ± 0.61	95.45±0.86 ^a	69.18±0.99 ^c	45.51±0.61 ^d	77.32±0.90 ^b	67.45±1.03 ^c
LC+Se	9.14 ± 0.85	96.01±1.13 ^a	70.54±1.39 ^c	47.69±1.68 ^d	78.89±1.02 ^b	68.79±1.00 ^c
LGG	10.15± 0.93	96.85±1.34 ^a	85.98±1.56 ^b	78.15±1.26 ^d	83.08±1.06 ^c	72.24±1.13 ^c
LGG+Se	9.82 ± 0.86	96.41±0.71 ^a	86.43±0.94 ^b	79.45±0.56 ^c	85.67±0.85 ^b	73.34±0.96 ^d
LB	9.38 ± 0.29	86.24±1.01 ^a	70.89±1.40 ^b	65.32±0.71 ^c	85.87±1.06 ^a	56.11±0.70 ^d
LB+Se	8.91 ± 0.36	87.98±1.43 ^a	71.56±0.76 ^b	67.19±1.34 ^c	89.14±1.42 ^a	59.26±0.68 ^d
LP	9.41 ± 0.52	87.64±0.83 ^a	62.31±1.18 ^c	40.34±0.88 ^d	75.32±0.83 ^b	60.57±0.94 ^c
LP+Se	9.11 ± 0.66	89.31±1.00 ^a	65.94±1.47 ^c	43.98±0.87 ^d	77.25±0.99 ^b	66.23±0.82 ^c
ST	8.88 ± 0.59	75.64±0.79 ^a	45.37±0.94 ^d	25.67±0.92 ^e	72.17±0.98 ^b	52.08±0.83 ^c
ST+Se	8.53 ± 0.29	80.34±0.93 ^a	46.98±0.95 ^d	25.86±0.90 ^e	75.32±0.92 ^b	57.34±0.86 ^c
LR	9.68 ± 0.68	83.21±0.91 ^a	54.64±0.91 ^d	17.44±1.08 ^e	73.29±0.91 ^b	57.53±0.89 ^c
LR+Se	9.45 ± 0.58	85.78±0.91 ^a	55.68±1.12 ^d	20.18±0.72 ^e	77.67±0.88 ^b	59.24±0.95 ^c
LA	8.98 ± 0.91	89.27±0.90 ^a	73.14±0.83 ^c	57.64±0.89 ^e	77.22±0.93 ^b	61.12±0.81 ^d
LA+Se	8.94 ± 0.70	90.56±0.85 ^a	78.89±0.94 ^b	60.24±0.84 ^d	80.43±0.84 ^b	62.23±0.74 ^c

注:同一行不同小写字母表示差异显著(P<0.05)

2.1.3 降胆固醇能力测定

由图 2 可知,富硒培养后鼠李糖乳杆菌和植物乳杆菌的胆固醇去除率没有发生明显变化,其余菌株都有显著提高,嗜酸乳杆菌和保加利亚乳杆菌去除率较高,分别为 83.33 ± 1.73% 和 81.21 ± 1.05%,是空白组的 1.04 倍.干酪乳杆菌去除率提高最大,与空白组相比提高了 13.76%,实验表明富硒可以提高部分乳酸菌的降胆固醇能力. Rossi 等^[18]认为胆固醇通过掺入细胞膜方式,从而改变细胞膜的韧性. Wang 等^[19]研究发现植物乳杆菌显著降低了大鼠血清总胆固醇、甘油三酯和低密度脂蛋白胆固醇.

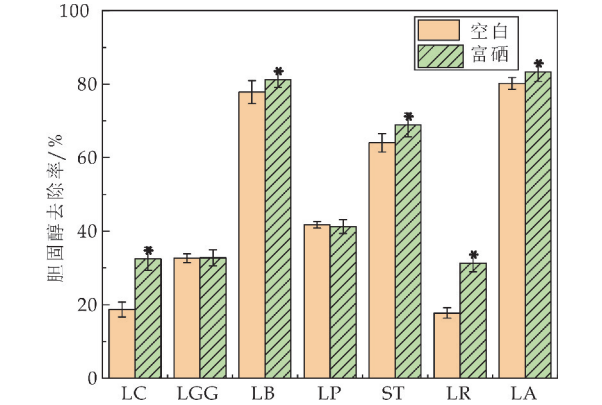
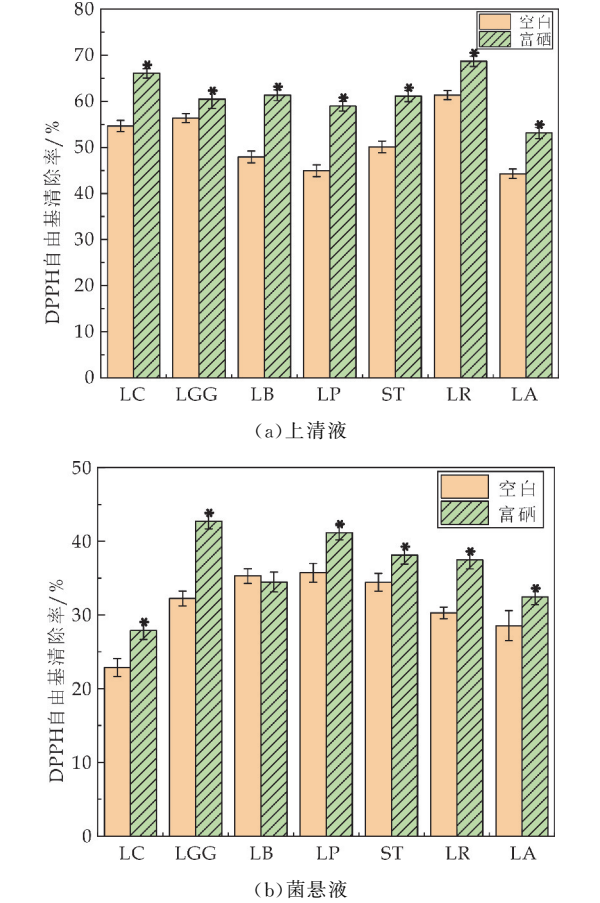


图 2 乳酸菌富硒前后胆固醇去除率

2.2 乳酸菌抗氧化能力测定

由图 3 可知,富硒培养对所有菌株发酵上清液的 DPPH 自由基清除率都有显著提高,植物乳杆菌提高最大,与空白组相比提高了 14.04%.除保加利亚乳杆菌外,富硒对所有菌株菌悬液的 DPPH

自由基清除率都有显著提高,鼠李糖乳杆菌提高最大,与空白组相比提高了 10.46%.富硒培养对所有菌株 CFE 的 DPPH 自由基清除率都有显著提高,其中干酪乳杆菌提高最大为 28.62 ± 0.68%,是空白组的 1.89 倍.



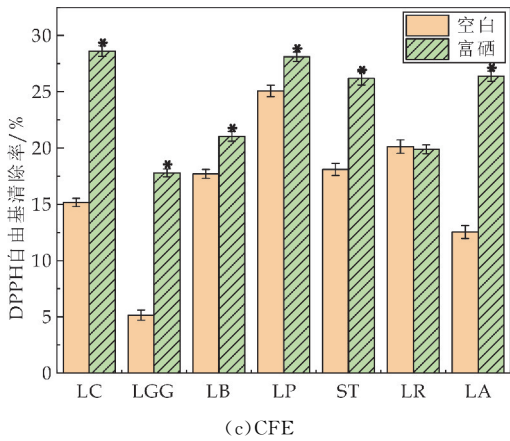
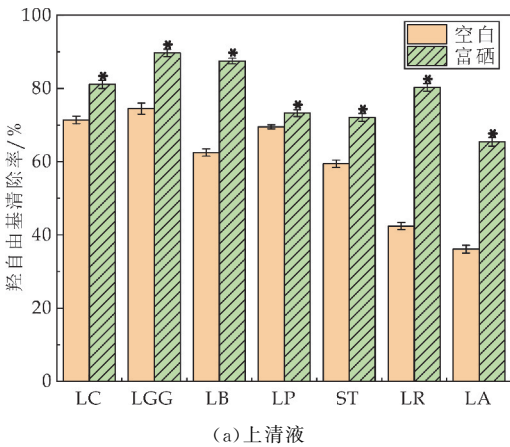
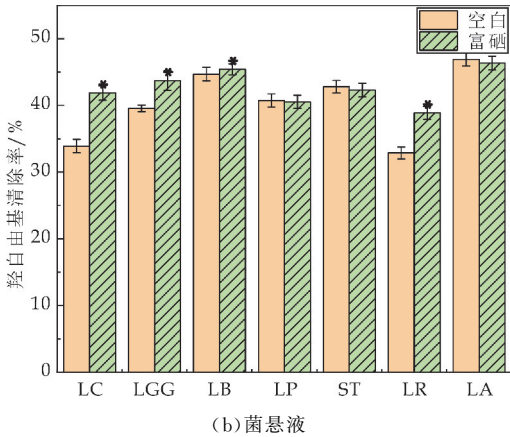


图 3 乳酸菌不同组分 DPPH 自由基清除率

由图 4 可知,富硒培养对所有菌株发酵上清液的羟自由基清除率都有显著提高,罗伊氏乳杆菌提高最大为 $80.28 \pm 1.32\%$,与空白组相比提高了 37.85% ,富硒培养后鼠李糖乳杆菌和保加利亚乳杆菌的清除率最高,分别为 $89.72 \pm 0.98\%$ 和 $87.48 \pm 0.79\%$. 富硒对大部分菌株菌悬液的羟自由基清除率有显著提高,其中干酪乳杆菌提高最大,提高了 7.97% ,嗜酸乳杆菌清除率最高为 $46.92 \pm 0.88\%$. 富硒培养大部分菌株 CFE 的羟自由基清除率有显著提高,鼠李糖乳杆菌提高最大,与空白组相比提高了 10.46% ,同时清除率最高为 $42.7 \pm 0.93\%$.



(a) 上清液



(b) 菌悬液

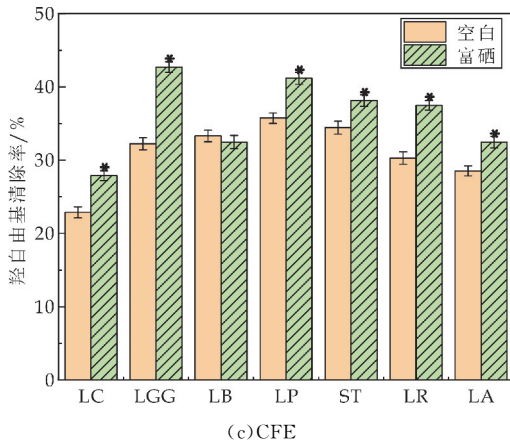
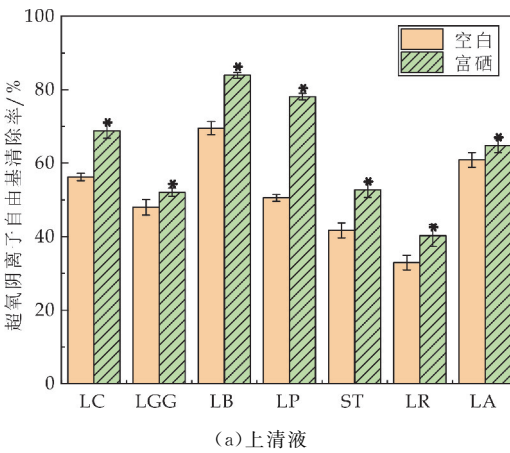
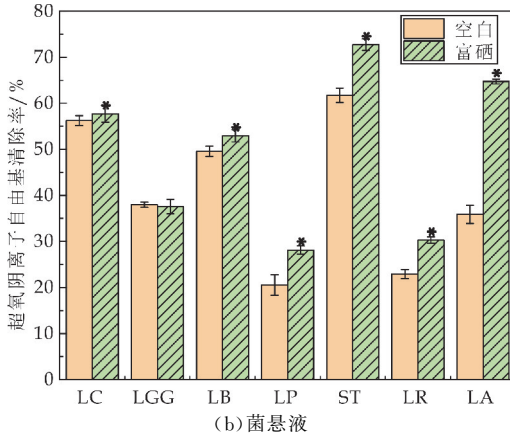


图 4 乳酸菌不同组分羟自由基清除率

由图 5 可知,富硒培养对所有菌株发酵上清液的超氧阴离子自由基清除率都有显著提高,植物乳杆菌提高最大,是空白组的 1.55 倍. 保加利亚乳杆菌的清除率最高为 $83.94 \pm 1.05\%$,是空白组的 1.21 倍. 富硒对大部分菌株菌悬液的超氧阴离子自由基清除率有显著提高,嗜酸乳杆菌提高最大,与空白组相比提高了 28.86% ,嗜热链球菌的清除率最高,达到 $72.72 \pm 1.21\%$,是空白组的 1.18 倍. CFE 的超氧阴离子自由基清除率有显著提高,鼠李糖乳杆菌提高最大,是空白组的 1.81 倍. 植物乳杆菌的清除率最高为 $24.8 \pm 0.54\%$.



(a) 上清液



(b) 菌悬液

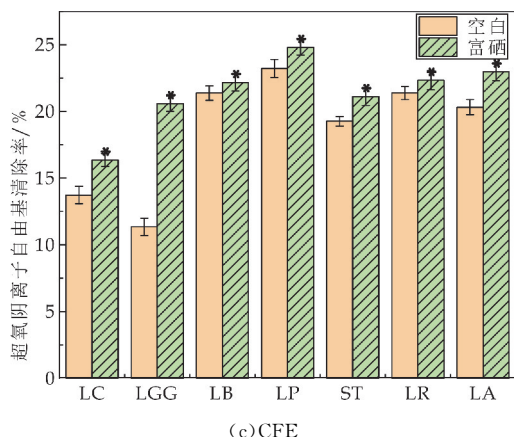


图 5 乳酸菌不同组分超氧阴离子
自由基清除率

由于不同的菌株其清除羟自由基、超氧阴离子自由基、DPPH 自由基能力的不同,所以其抗氧化机制有所差异^[20],刘洋等^[21]的研究也反映出这一点.由结果可知七株乳酸菌抗氧化能力各不相同,可能是起抗氧化作用的活性物质本质或浓度不同,推测其可能为不同抗氧化酶类^[13].同一株乳酸菌的菌悬液、上清液及 CFE 的抗氧化能力也存在较大差异,说明富集的硒及受硒影响的抗氧化活性物质(酶)可能主要存在于菌体表面或内部,通过富硒影响相关蛋白的表达,从而影响酶活力^[22].

2.3 谷胱甘肽过氧化物酶和硫氧还蛋白还原酶活性

由图 6 可知,七株乳酸菌富硒后的 GSH-Px 活性都有提高,其中鼠李糖乳杆菌、罗伊氏乳杆菌和嗜酸乳杆菌提高显著,分别是空白组的 1.14、1.35 和 1.21 倍.

富硒可促进谷胱甘肽过氧化物酶的产生,硒添加量与 GSH-Px 活性有关联,即在一定范围内乳酸菌的 GSH-Px 活性随着硒添加浓度的增加而增加,当亚硒酸钠浓度升高到一定程度时,GSH-Px 活性略有降低.硒是 GSH-Px 的催化位点中的硒代半胱氨酸合成的必要元素,可能是由于当亚硒酸钠浓度过高时,抑制硒代半胱氨酸的合成,从而不会使 GSH-Px 活性持续增加. Tang 等^[22]研究发现植物乳杆菌 *Lactobacillus plantarum* MA2 发酵上清液和细胞匀浆均表现出谷胱甘肽过氧化物酶活性和超氧化物歧化酶活性.

由图 7 可知,鼠李糖乳杆菌和嗜酸乳杆菌富硒培养后其 TrxR 活性略有降低.干酪乳杆菌和罗伊氏乳杆菌的 TrxR 活性有提高,保加利亚乳杆菌、嗜热链球菌和植物乳杆菌的 TrxR 活性有较大提高,空白组分别为 3.46 ± 0.35 mU/L、 4.23 ± 0.37 mU/L 和 5.92 ± 0.49 mU/L,富硒培养后分别是空白组的 1.32、1.29 和 1.11 倍.七株菌株中,植物乳杆菌

的 TrxR 活性最大为 6.57 ± 0.38 mU/L.

硫氧还蛋白系统与体内细胞氧化还原反应、核酸代谢、细胞生长及肿瘤发生有关^[23].五株乳酸菌酶活有提高,两株乳酸菌酶活有略微下降.硫氧还蛋白还原酶的活性与体内硒含量密切相关^[24],虽然该酶是含硒酶,但不是所有乳酸菌经过富硒培养一定能提高其酶活.酶活性降低可能是由于富硒能力较低,只能转化少部分亚硒酸钠生成单质硒,亚硒酸钠的存在可能会影响酶的合成.

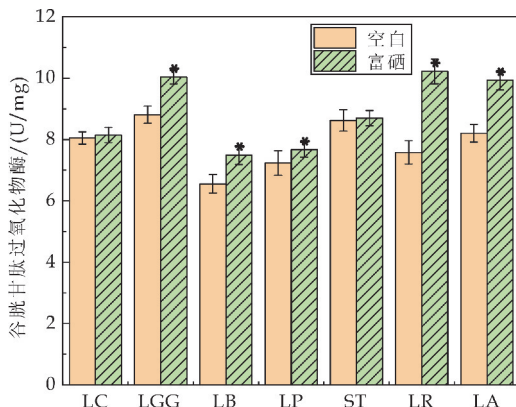


图 6 七株富硒乳酸菌的 GSH-Px 活性

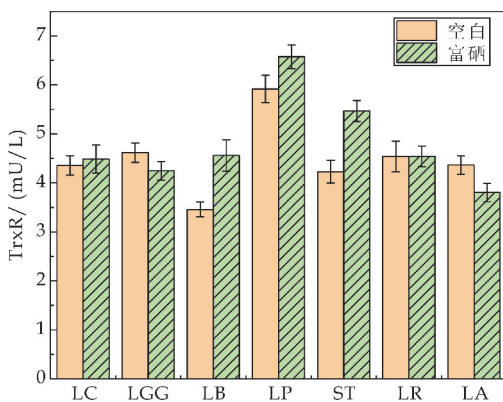


图 7 七株富硒乳酸菌的 TrxR 活性

3 结论

对不同种属乳酸菌的功能特性进行测定,探究富硒乳酸菌的疏水性、模拟胃肠液存活活力等特性,通过自由基清除实验对七株乳酸菌富硒前后的抗氧化能力进行评比较,并测定 GSH-Px 和 TrxR 活性.疏水性结果表明,乳酸菌富硒可以提高其疏水性.模拟胃肠液存活率和胆固醇去除率测定结果表明,相比于空白组,乳酸菌存活和胆固醇去除率有所提高.抗氧化实验结果表明,富硒乳酸菌在 DPPH 自由基清除率、羟自由基清除率等方面有显著提高.通过测定 GSH-Px 及 TrxR 活性,探究富硒对起抗氧化作用的物质的影响,发现富硒可以提高乳酸菌两种酶活力.本研究对不同种属的富硒乳酸

菌生物活性进行基础性的体外测试,然而,对于其具体作用机理和其他抗氧化物质有待进一步探究和阐明。

参考文献

- [1] Choi E A, Chang H C. Cholesterol-lowering effects of a putative probiotic strain *Lactobacillus plantarum* EM isolated from kimchi[J]. *LWT Food Science and Technology*, 2015, 62: 210-217.
- [2] Mörschbacher A P, Dullius A, Dullius C H, et al. Assessment of selenium bioaccumulation in lactic acid bacteria [J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101 (12): 10 626-10 635.
- [3] Kurek E, Ruszczynska A, Wojciechowski M, et al. Bio-transformation of selenium in Se-enriched bacterial strains of *Lactobacillus casei*[J]. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 2016, 67(3): 253-262.
- [4] Peñas E, Martínez Villaluenga C, Frias J, et al. Se improves indole glucosinolate hydrolysis products content, Se-methylselenocysteine content, antioxidant capacity and potential antiinflammatory properties of sauerkraut[J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(2): 907-914.
- [5] Pophaly S D, Poonam, Singh P. Selenium enrichment of lactic acid bacteria and bifidobacteria: A functional food perspective[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2014, 39(2): 135-145.
- [6] Andreoni V, Moro Luischi M, Cavalca L, et al. Selenium tolerance and accumulation in the *Lactobacillus* species [J]. *Annals of Microbiology*, 2000, 50: 77-88.
- [7] 杨靖鹏, 范智义, 樊明涛, 等. 富硒乳酸菌及其发酵食品的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2016, 11(37): 355-361.
- [8] Yang J P, Li Y, Zhang L, et al. Response surface design for accumulation of selenium by different lactic acid bacteria [J]. *3 Biotech*, 2017, 7(1): 52.
- [9] Saini K, Tomar S K. In vitro evaluation of probiotic potential of *Lactobacillus* cultures of human origin capable of selenium bioaccumulation [J]. *LWT Food Science and Technology*, 2017, 84: 497-504.
- [10] Yerlikaya O. Probiotic potential and biochemical and technological properties of *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* strains isolated from raw milk and kefir grains[J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 102: 1-11.
- [11] 李尧. 降胆固醇乳酸菌的筛选与机制初探[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [12] 熊强, 王凯, 王延斌. 植物乳杆菌的功能评价[J]. *生物加工过程*, 2016, 14(6): 46-53.
- [13] 何赛. 含硒乳酸菌亚硝酸盐还原性和抗氧化研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2016.
- [14] 杜兰兰, 王洋, 刘蕾, 等. 类植物乳杆菌 L-ZS9 黏附特性研究及胃肠道环境对其黏附力的影响[J]. *食品科技*, 2015, 40(12): 2-6, 14.
- [15] Panicker A S, Ali S A, Anand S, et al. Evaluation of some in vitro probiotic properties of *Lactobacillus fermentum* strains [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(7): 2 801-2 807.
- [16] Jia F F, Zheng H Q, Sun S R, et al. Role of luxS in stress tolerance and adhesion ability in *Lactobacillus plantarum* KLD51.0391[J]. *BioMed Research International*, 2018, 2018: 4 506 829.
- [17] Choudhary J, Dubey R C, Sengar G, et al. Evaluation of probiotic potential and safety assessment of *Lactobacillus pentosus* MMP4 isolated from mare's lactation[J]. *Probiotics and Antimicrobial Proteins*, 2019, 11 (2): 403-412.
- [18] Rossi M, Corradini C, Amaretti A, et al. Fermentation of fructooligosaccharides and inulin by bifidobacteria: A comparative study of pure and fecal cultures[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2005, 71 (10): 6 150-6 158.
- [19] Wang A N, Yi X W, Yu H F, et al. Free radical scavenging activity of *Lactobacillus fermentum* in vitro and its antioxidative effect on growing-finishing pigs[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2009, 107(4): 1 140-1 148.
- [20] Xu S, Liu T G, Radji C A I, et al. Isolation, identification, and evaluation of new lactic acid bacteria strains with both cellular antioxidant and bile salt hydrolase activities in vitro[J]. *Journal of Food Protection*, 2016, 79 (11): 1 919-1 928.
- [21] 刘洋, 郭宇星, 潘道东. 4种乳酸菌体外抗氧化能力的比较研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(11): 25-29.
- [22] Tang W, Xing Z Q, Li C, et al. Molecular mechanisms and in vitro antioxidant effects of *Lactobacillus plantarum* MA2[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1 642-1 649.
- [23] Serata M, Iino T, Yasuda E, et al. Roles of thioredoxin and thioredoxin reductase in the resistance to oxidative stress in *Lactobacillus casei*[J]. *Microbiology*, 2012, 158 (4): 953-962.
- [24] 马宇光, 杨帆, 杨卫军. 硫氧还蛋白的结构及在生物抗氧化中的功能[J]. *生命的化学*, 2011, 31(3): 101-105.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0038-14

石榴籽油的提取、脂质组成及功能研究进展

李道明, 刘看看, 钟小荣, 崔俊杰, 刘 宁*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:石榴籽油是从石榴加工副产物石榴籽中提取的一种富含石榴酸的油脂,具有多种有益的健康功效,近年来引起了广泛关注.本文对石榴籽油的提取方法、脂质组成及发挥功能的相关机制进行了综述.通过分析比较发现,不同提取方法对石榴籽出油率及石榴籽油脂质组成有较大影响;尽管不同产地和品种石榴籽油的脂质组成存在差异,但整体上石榴籽油中脂肪酸以石榴酸为主(占 70%以上),生育酚以 γ -生育酚为主(占 90%左右),甾醇以 β -谷甾醇为主(占 77%~87%);石榴酸是石榴籽油发挥一系列生理功能的主要活性物质,其在体内的代谢特征决定了其具有各种生理功能.本综述可为石榴籽油的进一步研究及其在食品、医药和化妆品领域中的开发利用提供参考依据.

关键词:石榴籽油;提取;脂质组成;功能
中图分类号:TS218; TS224 **文献标志码:** A

Research progress on extraction, lipid composition and function of pomegranate seed oil

LI Dao-ming, LIU Kan-kan, ZHONG Xiao-rong, CUI Jun-jie, LIU Ning*

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Pomegranate seed oil is one kind of oils rich in puniic acid, which extracted from pomegranate seeds, a byproduct produced during pomegranate processing. It has many beneficial health effects and has received extensive attention in recent years. Here, the extraction methods, lipid composition and related mechanisms for its health promoting properties of pomegranate seed oil were reviewed. Through analysis and comparison, we found that different extraction methods have great effects on the oil yield of pomegranate seeds and the lipid composition of pomegranate seed oil; although the lipid composition of pomegranate seed oil differs in different origins and varieties, in general the fatty acids, tocopherol, and sterol in pomegranate seed oil were dominated by puniic acid (over 70%), γ -tocopherol (about 90%), and β -sitosterol (77%~87%), respectively. Puniic acid is the main bioactive sub-

* 收稿日期:2020-05-16
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JM-333); 陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0145); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201942)
作者简介:李道明(1990—),男,山东沂南人,副教授,博士,研究方向:脂质生物转化
通讯作者:刘 宁(1984—),男,四川巴中人,副教授,博士,研究方向:粮食油脂及植物蛋白工程, liuning@sust.edu.cn

stance in pomegranate seed oil, which exerts a series of physiological functions, and these physiological functions depend on its metabolic characteristics in body. This review can provide a reference for further study of pomegranate seed oil and its development and utilization in the fields of food, medicine, and cosmetics.

Key words: pomegranate seed oil; extraction; lipid composition; function

0 引言

石榴(*Punica granatum* L.)为石榴科石榴属落叶灌木或小乔木,因能高度适应各种气候条件,广泛种植于伊朗、土耳其、以色列、西班牙、突尼斯、意大利、中国和美国等地。石榴品种繁多,其果实不仅风味独特,且营养丰富,是公认的“水果之冠”。目前对石榴的利用主要以新鲜食用为主,也可制作成果汁、果酱、果冻、果酒、果醋以及食品生产中的调味料或着色料等^[1],而对于加工过程中产生的石榴籽则以废料弃之^[2]。石榴籽约占水果可食用部分的20%,含有丰富的油脂(含量在12%~24%),研究发现石榴籽油富含不饱和脂肪酸,占总脂质的90%以上,此外石榴籽油中还含有一定量的酚类、甾醇、生育酚、角鲨烯、类胡萝卜素等生物活性成分^[3-7]。与其他植物油相比,石榴籽油的脂肪酸主要由共轭亚麻酸(Conjugated linoleic acid, CLNA)组成,目前在石榴籽油中共鉴定出四种9,11,13-18:3和一种8,10,12-18:3共轭亚麻酸异构体,即石榴酸(9c, 11t, 13c-CLNA)、 α -桐酸(9c, 11t, 13t-CLNA)、 β -桐酸(9t, 11t, 13t-CLNA)、梓树酸(9t, 11t, 13c-CLNA)和蓝花楹酸(8c, 10t, 12c-CLNA),它们与自然界中另外两种8,10,12-18:3异构体—— α -金盏花酸(8t, 10t, 12c-CLNA)和 β -金盏花酸(8t, 10t, 12t-CLNA)同属于位置或几何构型不同的十八碳共轭三烯脂肪酸^[8-11]。四种9,11,13-18:3和三种8,10,12-18:3共轭亚麻酸异构体的化学结构式如图1所示。

石榴酸(Punicic acid, PA)是石榴籽油中的主要共轭亚麻酸,占总脂肪酸含量的70%~85%^[12-14]。研究表明,PA具有清除体内自由基^[15]、预防动脉粥样硬化^[16]、提高机体免疫力^[17]、促进皮肤细胞新陈代谢^[18]、抗癌^[19]、抗肥胖^[20]、抗糖尿病^[21]以及抗炎^[22]等多种生理功效,是石榴籽油发挥药理作用的主要活性成分。因此,从石榴籽中提取石榴籽油并加以开发利用,不仅能减少资源的浪

费,还能提高其经济和社会效益。

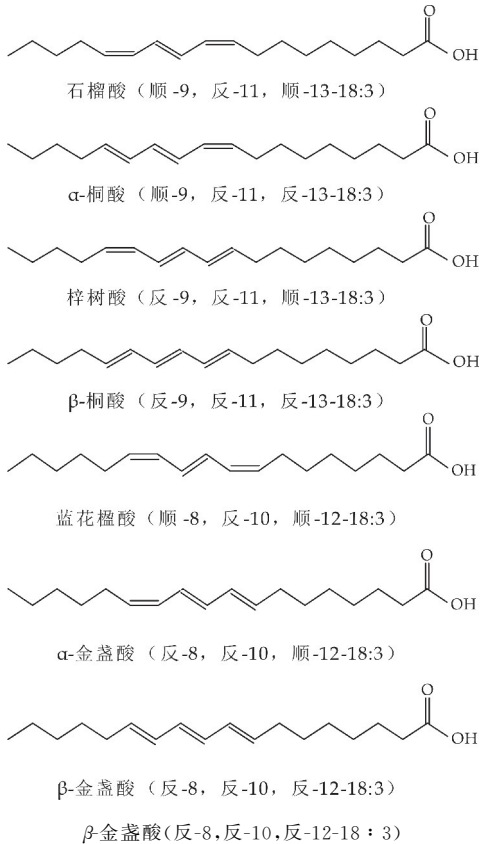


图1 石榴酸及异构体结构式

石榴籽油的提取是开发利用PA的关键。近年来,随着超临界流体萃取、亚临界流体萃取、超声提取、微波提取、水酶法等提取手段的应用,国内外对石榴籽油提取工艺的研究也越来越深入^[23]。杨兆艳等^[24]通过正交试验利用超声波辅助有机溶剂提取石榴籽油,在最佳工艺条件下,石榴籽油得率为21.77%。Khoddami等^[25]采用冷榨技术提取石榴籽油,提取过程中避免了高温热处理和有机溶剂的使用,所得石榴籽油具有较低的过氧化值、酸价和较高的总酚含量,品质显著优于有机溶剂萃取得到的石榴籽油。Aruna等^[26]研究了正己烷萃取石榴籽油的最佳工艺条件,结果显示:在石榴籽平均粒度为0.15 mm、室温28~32℃、提取时间8 h的条件下,石榴籽油得率高达39%。

对石榴籽油的脂质组成如脂肪酸组成、甘油三

酯分子种类、生育酚、甾醇等生物活性成分的含量进行分析,是表征石榴籽油的最基本方式. Jing 等^[12]对 4 个中国陕西石榴品种(天红蛋、净皮甜、三白甜和酸石榴)的种子油进行分析,发现石榴籽油中 PA 占总脂肪酸的 73%~79%,油酸是唯一的单不饱和脂肪酸,占 3.4%~6.0%,还检测到少量棕榈酸(2.8~3.6)和硬脂酸(1.6~2.8)等饱和脂肪酸;总生育酚为 5.3~12.0 $\mu\text{mol/g}$,其中 δ -生育酚含量最高(1 414.4~3 513.2 $\mu\text{g/g}$),其次是 α -生育酚(718.7~1 388.3 $\mu\text{g/g}$)和 γ -生育酚(34.1~54.9 $\mu\text{g/g}$). Juhaime 等^[27]对土耳其的 6 个石榴品种(Mayhoş, Silifke Aşı, Erdemli Aşı, Devediş, Hicaz 和 Nizip)进行研究发现,石榴籽油除含有丰富的不饱和脂肪酸(PA 71.2%~77.6%,油酸 7.6%~9.1%,亚油酸 7.5%~8.8%),还含有一定量的酚类、生育酚和花青素等活性物质,其中测得三种生育酚,分别是 α -生育酚(69.3~107.6 mg/100 g)、 γ -生育酚(235.6~389.4 mg/100 g)和 δ -生育酚(3.3~6.2 mg/100 g). Habibnia 等^[28]分析了 5 个伊朗石榴品种(Red Seed Ardestani, Taft's Tokhm-e Mush, Chatrud's Sour Shahi, Rizdavar's Dorpaye 和 Ashkzar's Sour Narak)的脂质组成,发现 PA 是主要的脂肪酸(78%~82%),其次是油酸(5.7%~7.4%)、亚油酸(5.2%~7.0%)、棕榈酸(2.9%~3.6%)和硬脂酸(1.9%~2.5%);测得 α 和 γ -生育酚含量分别为 543.6~1 134.6 mg/kg 和 1 856.6~7 106.1 mg/kg,甾醇总量为 5 239.44~5 757.67 mg/kg,其中 β -谷甾醇含量占 85.49%~87.71%,其次是菜油甾醇(7.56%~8.83%)和豆甾醇(3.14%~5.93%);另外还发现不同品种石榴籽油的磷脂含量也显著不同,最高达 3 729.0 mg/kg.

目前,国外对石榴籽油的功能特性研究,已延伸到降糖、降脂、癌症防治和免疫调节等方面^[29-31]. Khajebishak 等^[29]探讨了补充石榴籽油对肥胖的 2 型糖尿病患者的葡萄糖转运蛋白 4(GLUT-4)基因表达和血糖控制的影响,通过给肥胖的 2 型糖尿病患者每天补充 3 g 石榴籽油,8 周后与对照组相比,发现膳食补充石榴籽油能显著提高患者体内 GLUT-4 基因表达水平和降低空腹血糖值,并且无任何副作用. Mirmiran 等^[30]进行了石榴籽油治疗高脂血症的临床研究,患者每天服用 400 mL 石榴

籽油,4 周后与对照组相比,发现石榴籽油组患者体内甘油三酯浓度与甘油三酯/高密度脂蛋白胆固醇比值显著下降,表明膳食石榴籽油对高脂血症患者的血脂具有良好的调节作用. Grossmann 等^[31]以人乳腺癌细胞为模型,研究 PA 对雌激素不敏感性和敏感性两种乳腺癌细胞(MDA-MB-231 和 MDA-ER α 7)的生长影响,结果发现 PA 不仅能显著抑制两种乳腺癌细胞的增殖(抑制率 92%~96%),还能诱导两种癌细胞的凋亡(86%~91%),表明了 PA 对乳腺癌的显著抑制作用. 近年来国内也展开了石榴籽油抗氧化、抗癌、抗炎、降血糖、降血脂、肾保护等方面的研究,但关于石榴籽油在食品、药品和化妆品生产中的应用仍较少.

尽管近年来对石榴籽油的提取、脂质组成及功能的研究引起了广泛关注,但目前关于石榴籽油的提取、脂质组成及功能研究的综述较少. 基于此,本文就石榴籽油的提取方法、不同产地石榴籽油脂质组成、PA 的代谢及石榴籽油发挥功能的作用机制进行了综述,以期对未来石榴籽油的功能特性研究和综合开发利用提供参考依据.

1 石榴籽油提取方法的研究进展

近年来有关油脂提取的方法、技术不尽相同,但其目的大都是一致的:尽量保留油脂中的天然活性成分,避免破坏油脂;减少杂质及溶剂的残留,保证油品质量;尽可能多地从原料中提取油脂等^[32]. 目前提取石榴籽油常用的方法主要有冷榨法、超临界流体萃取法、亚临界流体萃取法、超声波辅助提取法、微波辅助提取法、水酶法、索氏提取法、过热己烷萃取法等. 采用不同方法提取石榴籽油对其出油率及脂质组成有较大影响.

1.1 冷榨法

冷榨法是采用低温与传统压榨相结合的一种油脂提取技术. 通常冷榨时温度不超过 60 $^{\circ}\text{C}$,提取过程中不涉及热萃取和化学萃取,仅靠物理压力将油脂直接从油料中挤压出来. 冷榨时由于温度较低,降低了对油脂的破坏程度,从而能最大限度地保留油料中的天然成分和风味物质^[33,34]. 冷榨油通常无需精炼即可食用,并且在口感、色泽、香气、质量上均优于精炼油,但冷榨技术存在出油率低的弊端,限制了冷榨法在油脂工业中的应用^[35].

李勇^[33]采用冷榨法制取石榴籽油,通过优化工

艺,确定了最佳压榨温度 62 °C,石榴籽水分含量 7%,压力 3.5 MPa,螺旋榨油机转速 36 rpm,此时出油率为 41.6%;此外,其对石榴籽油的组成进行了分析,测得石榴籽油中含脂肪酸 20 多种,维生素 E 含量为 312.5 mg/100 g,磷脂含量为 1 470 mg/100 g. Khoddami 等^[25]比较了冷榨石榴籽油和两种商品化石榴籽油的物理、化学性质(熔点、过氧化值、酸价、脂肪酸组成、总酚含量和风味化合物种类等).结果表明,冷榨油品质最高,其具有低过氧化值(4.67 meq/kg)、低游离脂肪酸含量(0.65%)和高总酚含量(10.44 mg/g 样品),而且检测到 13 种芳香物质,理化性质优于溶剂提取得到的石榴籽油.

1.2 超临界流体萃取法

超临界流体萃取是一种以超临界流体代替常规有机溶剂对目标组分进行提取的技术.它是利用流体在超临界状态时具有高渗透和高溶解能力等特点对目标组分进行萃取,具有效率高、产品安全,流体可回收等优点^[34].二氧化碳具有密度大、惰性、无毒、来源丰富和价格便宜等特点,是目前应用较多的超临界流体.

Abbasi 等^[36]以石油苯和正己烷为溶剂,比较了四种溶剂萃取法(普通搅拌法、索氏提取法、微波提取法和超声波提取法)和超临界 CO₂ 萃取法对石榴籽油总酚含量的影响,发现不同超临界萃取条件下的石榴籽油中总酚含量影响较大(7.8~72.1 mg/g),其中高温和高压均不利于酚类的提取,在压力 200 atm、温度 40 °C、不使用改性剂的条件下,总酚含量高达 72.1 mg/g,是溶剂萃取法(8.0~9.0 mg/g)的数倍. Liu 等^[37]采用响应面分析法对超临界 CO₂ 萃取石榴籽油的工艺参数进行优化,发现在压力 37.9 MPa,温度 47.0 °C,流速 21.3 L/h 的条件下,通过回归模型预测的石榴籽油最高得率为 156.3 g/kg.此外,与索氏提取法所得石榴籽油的脂肪酸组成和维生素 E 含量进行比较发现,两种方法提取的石榴籽油脂肪酸组成差异不大,PA 为主要脂肪酸,占总脂肪酸的 60%左右;但超临界 CO₂ 萃取油中的生育酚总量(295.73±10.61 mg/100 g)比索氏提取法高 14%左右,主要成分是 γ -生育酚,占 94%.在另一项研究中, Liu 等^[38]发现超临界 CO₂ 萃取的石榴籽油对 DPPH 和 ABTS 具有较强的清除能力,且清除能力与石榴籽油中生育酚含量显著相关. Natolino 等^[39]利用破壁和完整细胞(BIC)模型研究超临界 CO₂ 萃取石榴籽油的动力学

过程并且利用 Chrastil 模型对石榴籽油在 SC-CO₂ 中的溶解度进行估算和建模,均取得了良好的效果;其中在 320 bar 和 60 °C 实验条件下获得最高油溶度为 2.043 g/kg CO₂.虽然超临界二氧化碳流体萃取可获得较高品质的石榴籽油,但工业化生产成本较高.

1.3 亚临界流体萃取法

亚临界流体萃取技术是指在一定温度和压力下,以液化的亚临界溶剂对物料进行萃取,萃取液在常温下减压蒸发,从而分离出目标组分的一种萃取技术^[40].亚临界流体萃取法常用的介质有丙烷、丁烷、异丁烷和二甲醚等.与超临界流体萃取法相比,亚临界流体萃取压力较低(<1 MPa),运行成本低,工业应用前景广阔.

王林林等^[41]通过对比 4 种不同制油方法对石榴籽油品质的影响,结果发现亚临界丁烷萃取法对石榴籽油的提取效果最好,出油率为 14.76%,且所得石榴籽油中 PA 含量明显高于其他 3 种提取方法,高达 82.39%;进一步对 4 种提取方法所得石榴籽油的理化指标和抗氧化性进行分析,发现亚临界流体萃取所得石榴籽油理化指标较好,抗氧化性最强. Ahangari 和 Sargolzaei^[42]用亚临界丙烷和超临界 CO₂ 萃取石榴籽油,考察了萃取温度和压力对萃取效果的影响,结果表明亚临界丙烷萃取在萃取的时间和压力上均低于超临界 CO₂ 萃取,且出油率较高.

1.4 超声波辅助提取法

超声波对油脂萃取分离的强化作用主要源于其空化作用,而超声空化又引起了湍动效应、聚能效应、微扰效应和界面效应,因而超声波可强化油脂提取过程的传质速率和效果,从而有利于油脂的提取^[43].

Barizão 等^[44]采用响应面分析法对超声波辅助提取石榴籽油的工艺进行了优化,确定了最佳工艺条件:溶剂与固体的比例 25 mL/g、温度 60 °C、时间 20 min,此时出油率为 27.99%;进一步比较了微波辅助提取与其他常规提取方法(氯仿-甲醇提取法、索氏提取法)对石油籽油的出油率和脂肪酸组成的影响,结果显示,三种提取方法所得石榴籽油的脂肪酸组成差异很小,超声辅助提取的出油率与索氏提取相当,但显著高于氯仿-甲醇提取法.徐国良^[45]采用超声波辅助亚临界萃取技术对石榴

籽油进行提取,并运用响应面分析法对影响石榴籽油提取率的主要参数进行优化,在萃取温度 38 ℃,时间 42 min,料液比 6 mL/g 的条件下,石榴籽油出油率高达 21.07%。刘花花等^[46]以新疆石榴籽为原料,考察了超声辅助溶剂法对石榴籽油出油率的影响,测得最佳出油率为 15.09%,通过 GC-MS 分析结果显示,石榴籽油中主要有 7 种脂肪酸,其中不饱和脂肪酸占 89.80%,PA 占 43.46%。

1.5 微波辅助提取法

微波辅助提取是近年来兴起的一种油脂提取方法,利用微波能快速加热和破坏生物细胞结构,从而能显著缩短提取时间,提高提取效率;并且微波能选择性地加热和溶出相关极性分子,与常规的有机溶剂萃取法相比,微波受溶剂亲和力的限制比较小,可供选择的溶剂多,同时可降低溶剂用量^[34,47]。

黄爱妮等^[48]以石榴籽为原料,对微波辅助法和酶解法提取石榴籽油的工艺进行了比较研究,通过单因素试验比较得知微波辅助法的提油率更高,并进一步利用正交试验确定了最佳提取工艺:微波功率 480 W、料液比 5 mL/g、处理 5 次、每次 50 s,在此条件下出油率为 16.35%。Çavdar 等^[49]研究发现微波辅助溶剂提取所得石榴籽油出油率(35.10%,5 min)高于索氏提取(34.70%,8 h)和冷溶剂提取(17.50%,8 h),测得微波辅助提取的石榴籽油中总不饱和脂肪酸占 95.57%,其中 PA 占 86.53%,而且微波辅助提取油的理化性质、总酚含量以及抗氧化活性均高于冷溶剂提取油。

1.6 水酶法

水酶法主要是在机械破碎的基础上,采用酶(蛋白酶、淀粉酶、果胶酶、维生素酶等)降解植物细胞壁使油料得以释放^[50]。与传统提油工艺相比,水酶法提油技术设备简单、能耗低、污染少,而且在提取油脂的同时亦可以获得优质的植物蛋白^[51]。

苗利利等^[52]以陕西临潼石榴籽为原料,利用水酶法提取石榴籽油,通过单因素和二次正交旋转组合试验研究了不同提取条件对石榴籽出油率的影响,确定石榴籽油的最佳提取工艺条件:Alcalase 蛋白酶添加量 1.0%、原料粒度 40 目、料液比 5 mL/g、提取温度 50 ℃、提取时间 5 h、pH 8.0、离心时间 25 min,在该条件下石榴籽出油率达 18.2%。金婷等^[53]研究了木瓜蛋白酶水解石榴籽提取石榴籽油

时相关参数对提油率的影响,在单因素试验的基础上利用正交试验分析,当提取温度 60 ℃、提取时间 6 h、加酶量 0.09 g(9%)、料液比 7 mL/g 时,石榴籽油最大出油率为 15.1%。

1.7 索氏提取法

索氏提取法,即连续提取法,是提取溶剂通过不断蒸发再冷凝回流,反复从油料中提取油脂的一种方法,由于产物中可能含有游离脂肪酸、脂肪、固醇等脂类物质,提取得到的油脂为“粗脂肪”,因此,通常用来估计油料中的总脂含量^[54]。此法具有出油率高,操作简单及能耗低等优点,缺点是耗时较长、溶剂用量大及容易有溶剂残留等。Abbasi 等^[55]分别以石油苯和正己烷为溶剂,比较了四种溶剂萃取法(普通搅拌法、索氏提取法、微波提取法和超声波提取法)对石榴籽油提取效果的影响,结果表明索氏提取法的出油率最高,分别为 18.6% 和 18.7%,而且不同提取方法获得的石榴籽油脂脂肪酸组成没有显著差异,但索氏提取的耗时最长,达 6 h。进一步分析,发现四种溶剂提取法对石榴籽油总酚含量无显著影响,其中以石油苯和正己烷为溶剂的索氏提取法的酚类化合物总量分别为 8.9 mg/g 和 9.0 mg/g^[36]。

1.8 过热己烷萃取法

过热己烷萃取法是一种将温度和压力与液体己烷相结合的方法,可以快速有效地从待提取物中提取目标组分。与常压下进行的溶剂萃取法相比,主要优点是加压溶剂仍能保持液体状态,甚至高于其常压沸点,从而允许高温萃取。其主要缺点是对提取装置要求高、成本高且较高的提取温度增加了油脂中多不饱和脂肪酸和抗氧化物质氧化的风险。Eikani 等^[56]优化了过热己烷萃取法提取石榴籽油的工艺条件,并与索氏提取法和冷榨法提取石榴籽油的效果进行了比较。结果表明,过热己烷萃取法提取石榴籽油的最佳工艺条件为:提取温度 80 ℃、平均颗粒大小 0.25 mm、己烷流速 1 mL/min,2 h 内出油率达 22.18%,高于索氏提取法(17.94%,24 h)和冷榨法(4.29%,72 h),另外其脂肪酸组成上与冷榨油接近,在油酸、亚油酸等脂肪酸含量上明显高于索氏萃取法所得石榴籽油,证明过热己烷萃取法是提取石榴籽油的一种快速、有效的方法。过热己烷萃取系统示意图,如图 2 所示。

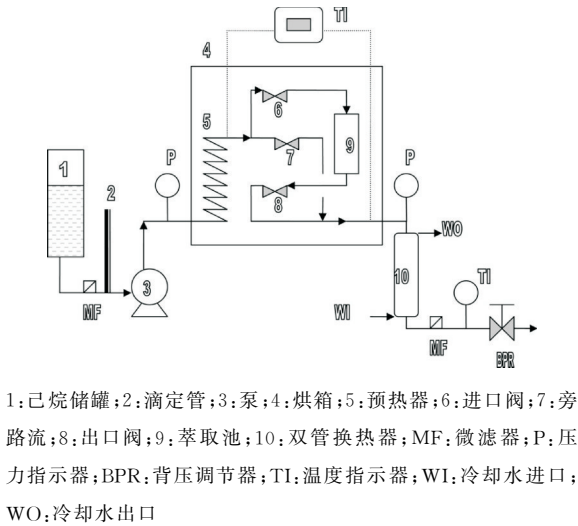


图 2 过热己烷萃取系统示意图

1.9 石榴籽油不同提取方法的比较研究

基于上述石榴籽油不同提取方法的归纳,现将石榴籽油不同提取方法的特点总结如表 1 所示。

表 1 石榴籽油不同提取方法的优缺点

提取方法	优点	缺点
冷榨法	保留天然营养和风味物质,无需精炼	出油率低
超声波辅助提取法	成本低,效率高	工业应用前景差
微波辅助提取法	能耗低,效率高	工业应用前景差
超临界 CO ₂ 萃取法	提取条件温和,提取率高,安全性好	生产成本高,工艺复杂
亚临界提取法	高效、安全	设备要求高,成本较高
水酶法提取	提取条件温和,绿色安全	成本高,工业应用前景差
索氏提取法	原料利用率高,能耗少	耗时长,存在溶剂残留风险
过热己烷萃取法	出油率高,速度快	提取装置要求高、成本高,增加了油脂氧化风险

2 石榴籽油的脂质组成分析研究进展

因石榴的品种、产地、栽培条件、采收时间、储存环境、籽油的提取工艺以及分析测定方法的不同,导致石榴籽油的脂质组成及其他生物活性成分(如生育酚、甾醇、酚类、类胡萝卜素等)存在定性和定量上的差异,但整体上脂肪酸组成以 PA 为主,生育酚组成以 γ -生育酚为主,甾醇组成以 β -谷甾醇为主。

2.1 石榴籽油脂肪酸组成及其甘油三酯分子种类的研究进展

研究发现,石榴籽油是 PA 的丰富来源。Kýralan 等^[14]报道了土耳其的 15 个商品化石榴品

种(Fellahyemez, Katurbaşılı, Ekşilik, Hicaznar, izmir-1264, izmir-1499, izmir-1513, Erdemli Aşınar, izmir-23, izmir-26, Ernar, Lefan, Silifke Aşısı, Ekşi Gökmar 和 Mayhoş IV) 的含油量为 13.95%~24.13%,测得种子油中含亚油酸(3.44%~5.27%)、油酸(3.20%~4.87%)、棕榈酸(2.10%~2.77%)、硬脂酸(1.35~2.01)、花生酸(0.33%~0.48%),此外还测得少量的山嵛酸(0.16%~0.22%)和鳕油酸(0.42%~0.75%),且在所有样品中都检测到四种 9,11,13-18:3 共轭亚麻酸异构体,主要为 PA(70.42%~76.17%)。这一结果与 Sassano 等^[57]对冷榨石榴籽油的共轭脂肪酸组成分析结果相一致,Sassano 等^[57]用核磁共振法证实了冷榨石榴籽油的主要共轭脂肪酸是 PA,占 71.76%,还测得少量的 α -酮酸(4.6%)、梓树酸(2.64%)以及 β -酮酸(0.49%),同时明确了蓝花楹酸不属于石榴籽油中的共轭脂肪酸成分。但 Amri 等^[10,11]分析突尼斯石榴籽油脂脂肪酸组成时,检测到五种共轭亚麻酸成分,主要共轭亚麻酸是 PA(40.10%),其次是 β -酮酸(14.57%)、 α -酮酸(13.79%)和梓树酸(5.40%),此外还包括少量的蓝花楹酸(0.89%)。Habibnia 等^[28]分析了 5 个伊朗石榴品种的石榴籽油脂质组成,发现 PA 是主要的脂肪酸(78%~82%),其次是油酸(5.7%~7.4%)、亚油酸(5.2%~7.0%)、棕榈酸(2.9%~3.6%)和硬脂酸(1.9%~2.5%),另外在各品种石榴籽油中还测得一定量的磷脂(1 702.8~3 729.0 mg/kg)。Dadashi 等^[58]在分析伊朗石榴籽油的脂肪酸组成时,还检测到少量的月桂酸(0.01%)、肉豆蔻酸(0.03%~0.04%)、十六烯酸(0.06%~0.09%)、十七烯酸(0.01%~0.02%)和二十烯酸(0.90%~1.08%),这些成分在 Jing 等^[12]分析中国陕西石榴籽油的脂肪酸组成时并未检测到。Costa 等^[13]用 GC-FID 分析土耳其(Batch 1 和 2)和以色列(Brand A、Brand B-batch 1 和 2)的冷榨石榴籽油脂质组成,发现其脂肪酸组成遵循以下顺序:UFA>PUFA>CLNA>SFA>MUFA,其中 PA 是石榴籽油的主要脂肪酸,占总脂肪酸的 85%。Elfalleh 等^[59]比较了突尼斯和中国不同石榴品种的脂肪酸组成,定性分析发现各石榴籽油样品脂肪酸组成相似;但定量分析,发现各石榴籽油样品的脂肪酸组成存在显著的地理差异和品种差异。以上造成石榴籽油脂脂肪酸组成差异的原因,除了产地、品种不同外,石油籽油甲酯化方法及分析仪器的精度也是导致脂肪酸组成差异的重要原因。

关于石榴籽油中的甘油三酯分子组成,Topkafa 等^[5]用 RP-HPLC 在石榴籽油中检测到 19 种甘油三酯分子,其中 PaPaPa 占主导地位(32.99%),其次是同时含有石榴酸(Pa)和梓树酸(Ca)的 PaPaCa(27.22)和 PaCaCa(10.11%)此外还检测到少量的 PaPaO、PaPaL、PaLPa 和 PaCaO 等;其中在各甘油三酯分子中脂肪酸分布最多的是 PA,这与脂肪酸组成

的分析结果一致,其他脂肪酸的分布也有类似的结果。

总之,目前关于石榴籽油脂肪酸组成的研究报道较多,而关于其甘油三酯分子种类组成的研究报道则较少.不同产地石榴籽油的脂肪酸组成如表 2 所示.

表 2 不同产地石榴籽油的脂肪酸组成(%)

脂肪酸组成	产地	突尼斯 ^[11]	伊朗 ^[58]	意大利 ^[60]	中国 ^[12]	以色列 ^[13]	土耳其 ^[14]	西班牙 ^[4]
	品种	Tounsi	Abanmahi	—	净皮甜	Brand B-batch 2	Hicaznar	Katirbasi
SFA								
C16:0		3.77±0.91	4.35±0.20	4.87±1.32	3.02±0.15	1.72±0.54	2.25±0.01	3.1
C17:0		—	0.01±0.00	0.14±0.02	—	—	—	0.1
C18:0		2.26±0.83	2.99±0.10	2.78±0.95	1.75±0.07	1.57±0.43	1.59±0.01	1.7
C20:0		0.83±0.10	0.62±0.08	0.13±0.05	0.26±0.02	4.93±0.23	0.40±0.02	0.3
C22:0		1.63±0.15	—	—	—	—	0.18±0.01	0.2
C24:0		1.08±0.21	—	—	—	—	—	1.1
MUFA								
C16:1		0.22±0.14	0.06±0.00	—	—	3.43±0.88	—	—
C17:1		0.10±0.04	0.02±0.00	—	—	—	—	—
C18:1		0.82±0.21	9.06±0.30	8.15±1.83	4.65±0.29	—	4.09±0.05	4.7
PUFA								
C18:2		6.13±0.03	8.11±0.50	9.59±2.03	4.08±0.28	3.73±0.94	4.22±0.01	3.9
石榴酸		40.10±0.61	73.15±0.40	55.27±2.58	78.80±0.08	60.2±24.4	74.97±0.05	81.2
α-酮酸		13.79±1.18	—	2.50±0.87	—	6.70±2.32	6.10±0.00	—
梓树酸		5.40±0.10	—	1.61±0.35	—	5.40±2.52	3.39±0.00	—
β-酮酸		14.57±0.84	—	—	—	1.54±0.96	1.07±0.04	—
蓝花楹酸		0.89±0.31	—	—	—	—	—	—
总 SFA		9.75±2.05	8.01±0.18	9.76±0.87	5.04±0.24	—	—	6.4
总 MUFA		6.11±0.78	—	8.15±1.83	4.65±0.29	5.14±0.05	—	5.2
总 PUFA		—	—	69.42±0.89	90.31±0.53	90.5±0.15	—	88.1
总 CLNA		73.86±2.21	—	—	—	86.3±0.24	—	—

注:“—”表示未检测到或未报道,其中 SFA 为饱和脂肪酸;MUFA 为单不饱和脂肪酸;PUFA 为多不饱和脂肪酸;CLNA 为共轭亚麻酸.

2.2 石榴籽油中生育酚组成的研究进展

研究表明,石榴籽油也是生育酚、酚类化合物等抗氧化成分的良好来源. Verardo 等^[61]测定了不同石榴品种(分别从以色列、西班牙、土耳其、伊朗、突尼斯进口)果汁加工后的种子油的母育酚(total tocol)组成,共检测出三种生育酚(α、γ、δ-生育酚)和两种生育三烯酚(α、β-生育三烯酚),其中以 γ-生育酚含量最高,达 616~2 400 μg/g,占母育酚总量的 88%~94.5%,α 和 δ-生育酚含量较低;生育三烯酚含量仅占总母育酚的 1.7%~4.8%. Górnas 等^[62]在石榴籽油中检测到 α、γ、δ-生育酚和 α、γ-生育三烯酚,对比其他果籽油(苹果、木瓜、西瓜、葡萄、醋栗)的生育酚(tocochromanols)含量,发现石榴籽

油中生育酚总量最高,达 398.73 mg/100 g,以 γ-生育酚为主,占总检出量的 96%;另外 DPPH 试验表明,石榴籽油中的生育酚含量与自由基清除能力呈显著正相关. Jing 等^[12]测得 4 个中国陕西石榴品种的种子油的生育酚总量为 5.3~12.0 μmol/g,但含量上 γ-生育酚含量最低(34.1~54.9 μg/g),δ-生育酚含量最高(1 414.4~3 513.2 μg/g). 此外 Caligiani 等^[63]分析石榴籽油的非皂化成分时也得出了不一致的结果,其在三种石榴籽油样品中均检测到 4 种生育酚(α、β、γ、δ-生育酚),其中 β 和 δ-生育酚是含量最丰富的生育酚. Costa 等^[13]在土耳其和以色列的冷榨石榴籽油中检测到丰富的生育酚(α、γ、δ-生育酚),以 γ-生育酚为主.

上述研究表明,石榴籽油富含维生素 E,包含生育酚和生育三烯酚两类,基于生育三烯酚痕量的特点,目前对生育三烯酚的分析研究较少;体外抗氧化试验表明,石榴籽油对 DPPH、ABTS 和羟基自由基的清除能力与其生育酚含量呈正相关.不同

产地石榴籽油的生育酚组成及含量因品种、栽培条件、提油方法、提取条件如温度、压力等因素不同而存在差异,不同产地石榴籽油的生育酚组成及含量如表 3 所示.

表 3 不同产地石榴籽油的生育酚组成及含量

参考	产地	品种	α -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚	总生育酚
Verardo ^[61] $\mu\text{g/g}$	西班牙	Mollar(1)	48.2±1.0	1 176.3±54.2	15.1±1.0	1 281.4±49.5
		Mollar(2)	58.4±0.5	1 268.5±3.3	13.7±2.4	1 389.6±2.2
		Valenciana	51.8±0.2	1 337.8±26.9	16.2±0.0	1 458.6±27.0
	突尼斯	G(1)	25.4±1.2	616.5±21.6	14.3±0.6	678.3±27.2
G(2)		58.8±3.7	1 487.1±4.9	12.9±2.5	1 596.7±17.4	
Costa ^[13] $\text{mg}/100\text{ g}$	以色列	Brand A	2.83±0.57	754.9±70.7	5.23±0.50	762.6±71.3
		Brand B-batch 1	2.40±0.08	517.2±7.15	4.56±0.09	524.1±7.23
		Brand B-batch 2	2.38±0.01	538.2±13.4	4.60±0.02	545.2±13.4
	土耳其	Batch 1	4.88±0.05	1 125.8±58.8	7.23±0.19	1 138.0±59.1
Batch 2		3.92±0.04	1 161.8±40.4	6.53±0.15	1 172.3±40.5	
Jing ^[12] $\mu\text{g/g}$	中国	天红蛋	1 388.34±3.77	43.46±3.30	3 513.19±20.36	11.97±0.05($\mu\text{mol/g}$)
		净皮甜	1 071.25±8.76	34.15±2.82	1 889.02±4.01	7.26±0.00($\mu\text{mol/g}$)
		三白甜	718.70±4.51	54.91±6.22	1 414.42±4.88	5.31±0.02($\mu\text{mol/g}$)
		酸石榴	1 219.07±1.68	45.19±7.69	2 493.13±14.01	9.13±0.06($\mu\text{mol/g}$)
Habibnia ^[28] mg/kg	伊朗	Red Seed Ardestani	1 038.6	3 283.7	—	—
		Taft's Tokhm-e Mush	1 134.6	6 930.8	—	—
		Chatrud's Sour Shahi	894.8	7 106.1	—	—
		Rizdavar's Dorpaye	989.2	3 572.6	—	—
		Ashkzar's Sour Narak	543.6	1 856.6	—	—

注:—表示未检测到或未报道.

2.3 石榴籽油中甾醇组成的研究进展

多项研究表明,石榴籽油中植物甾醇含量丰富,且种类繁多. Kaufman 和 Wiesman^[64]在 4 个不同石榴品种(Wonderful, Mule-Head, BG1 和 BG2)的石榴籽油中,测得较高含量的植物甾醇,达 4 089~6 205 mg/kg,主要有 β -谷甾醇(占总甾醇的 80%)、菜油甾醇和豆甾醇. Habibnia 等^[28]在 5 个不同伊朗石榴品种的油脂样品中,测得甾醇总量为 5 239.44~5 757.67 mg/kg,其中 β -谷甾醇含量最高(85.49%~87.71%),其次是菜油甾醇(7.56%~8.83%)和豆甾醇(3.14%~5.93%). Fernandes 等^[4]分析了西班牙 9 个石榴品种(Mollar de Elche, Valenciana, White, CG8, Cis 127, Katirbasi, Parfian-

ka, Wonderful 1 和 Wonderful 2)油脂中的甾醇含量,发现甾醇总量为 364~553 mg/100 g,所有样品中的甾醇组成顺序为: β -谷甾醇>菜油甾醇>谷甾烷醇>豆甾醇. Caligiani 等^[63]通过 GC-MS 技术对 3 种不同石榴籽油的非皂化成分进行定性和定量分析,在石榴籽油中检测到丰富的 β -谷甾醇,含量高达 8 069 mg/kg,其次是菜油甾醇、 Δ^5 -燕麦甾醇和豆甾醇. 这与 Amri 等^[10]分析突尼斯石榴籽油的甾醇组成获得的结果相似,其测得石榴籽油中主要甾醇组分包括 β -谷甾醇(77.94%), Δ^5 -燕麦甾醇(7.45%)和菜油甾醇(6.35%). 不同产地石榴籽油的甾醇组成及含量如表 4 所示.

表 4 不同产地石榴籽油的甾醇组成及含量

参考	产地	品种	β -谷甾醇	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾烷醇	Δ^5 -燕麦甾醇	总甾醇
Kaufman ^[64] mg/kg	美国	Wonderful	3 726.84	424.56	182.22	24.06	116.82	4 643.16
	以色列	Mule-Head	3 205.04	357.84	195.43	3.83	169.61	4 088.97
Fernandes ^[4] $\text{mg}/100\text{ g}$	西班牙	Mollar de Elche	354.2 \pm 25.3	36.3 \pm 3.0	16.3 \pm 1.6	23.6 \pm 2.7	—	552.7 \pm 79.4
		Valenciana	277.0 \pm 16.7	35.8 \pm 4.2	15.0 \pm 1.9	18.0 \pm 1.9	—	433.6 \pm 40.0
		White	274.8 \pm 0.8	28.4 \pm 0.1	17.0 \pm 0.4	14.8 \pm 0.1	—	429.5 \pm 0.4
		Katirbasi	270.9 \pm 35.3	26.8 \pm 3.4	13.4 \pm 0.3	24.1 \pm 3.5	—	426.1 \pm 49.9
		Wonderful 2	265.5 \pm 3.8	29.9 \pm 2.2	13.7 \pm 1.0	15.7 \pm 0.7	—	424.1 \pm 15.7
Caligiani ^[63] mg/kg	意大利	Dente di cavallo	6,049 \pm 100	579 \pm 10	210 \pm 5	—	680 \pm 15	—
Amri ^[10] %	突尼斯	Tounsi	77.94 \pm 0.12	6.35 \pm 0.11	3.21 \pm 0.03	0.44 \pm 0.03	7.45 \pm 0.07	—

续表 4

参考	产地	品种	β -谷甾醇	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾烷醇	$\Delta 5$ -燕麦甾醇	总甾醇
Habibnia ^[28] mg/kg	伊朗	Red Seed Ardestani	4 595. 51	458. 97	164. 52	—	—	5 239. 44
		Taft's Tokhm-e Mush	4 596. 48	431. 13	188. 16	—	—	5 270. 59
		Chatrud's Sour Shahi	4 770. 65	458. 15	330. 92	—	—	5 580. 36
		Rizdavar's Dorpaye	5 002. 80	435. 28	293. 06	—	—	5 757. 62
		Ashkzar's Sour Narak	4 986. 21	507. 76	233. 47	—	—	5 750. 44

注：—表示未检测到或未报道。

3 石榴籽油的代谢与功能研究进展

研究发现,PA 大量存在于丝瓜、栝楼和石榴等天然植物种子中,其中在石榴籽中的含量最高,达 74%~85%^[65,66]. 动物和人体试验表明,PA 是石榴籽油发挥抗氧化、降血糖、降血脂、抗癌、调节免疫等一系列生理活性的关键因子,未来有望成为功能食品和保健食品的候选者^[66]. 以下就 PA 的代谢和石榴籽油的功能研究进展进行了总结.

3.1 石榴酸的代谢

目前关于 PA 的确切代谢机制尚不清楚,但近年来对石榴籽油或 PA 代谢情况的研究也取得了一定进展. Yuan 等^[67]以 10 g PA/kg 日粮喂食小鼠 6 周,结果表明膳食 PA 能显著降低肝脏中甘油三酯的含量,这与喂食共轭亚油酸(等量的 9c,11t-CLA 和 10t,12c-CLA)能提高肝脏中甘油三酯的情况明显不同. 进一步分析 PA 对小鼠各组织器官脂肪酸组成的影响,发现 PA 能降低小鼠心脏、肝脏、肾脏中 n-6 PUFA 含量,但能显著提高心脏、肝脏、肾脏中 n-3 PUFA 含量,尤其是 DHA^[68]. 另外,通过急性灌胃实验,发现 PA 能整合到血浆和不同组织器官中,且部分代谢为 9c,11t-CLA^[69]. 这一点在 Yuan 等^[70]进行的人体实验中得到了验证,给健康青年补充 PA,连续 28 天后,发现人体血浆和红细胞膜中 PA 和 9c,11t-CLA 的比例均显著提高,说明 PA 也可以在人体中整合且代谢为 9c,11t-CLA. 对比 α -酮酸的代谢情况,Yuan 等^[71]发现二者均能整合到小鼠不同组织器官上,且部分代谢为 9c,11t-CLA,但 α -酮酸相对转化率显著高于 PA, α -酮酸转化率以脂肪组织(91. 8%)、脾脏(91. 4%)和肾脏(90. 7%)最高,心脏最低(84. 6%),PA 转化率以肝脏最高(76. 2%),心脏最低(54. 5%). 以健康青年为研究对象,Yuan 等^[72]研究发现膳食补充富含 PA 的栝楼籽油能显著提高尿液中 8-异前列腺素 F2 α (8-iso-PGF2 α)的浓度,表明 PA 具有增加人体脂质过氧化的作用. 杨静^[73]分别以不同成分(富含油酸或亚油酸)和不同结构(甘油二酯或甘油三酯)的油脂为载体,研究

PA 在大鼠体内的代谢情况,结果表明摄入富含 PA 的石榴籽油不仅可以显著降低血清和肝脏中 TG 的积累,降低肝脏中 TC 的水平,而且能恢复由油脂摄入导致的各组织器官脂肪酸成分的变化;摄入富含 PA 的石榴籽油可以在体内代谢为 9c,11t-CLA,可以提高肝脏中 DHA、总 n-3 PUFA 和 C20 : 4 n-6 的含量;补充石榴籽油还能降低大鼠体内血清肌酐和血清尿素的含量,对肾功能具有保护作用;另外还能明显提高肝脏中 PPAR γ 的蛋白表达,说明 PA 或石榴籽油可以作为过氧化物酶体增殖激活受体 γ (PPAR γ)的激动剂. 表 5 归纳了 PA 在动物体/人体中代谢的相关结论,如表 5 所示.

表 5 石榴酸在体内的代谢特点

序号	石榴酸的代谢特点
1	膳食富含 PA 的石榴籽油,不影响小鼠的摄食量和体重 ^[67]
2	膳食补充 1%PA,可以显著降低小鼠血清和肝脏中 TG 和 TC 的积累 ^[9,67,73]
3	膳食富含 PA 的石榴籽油主要影响小鼠肝脏、肾脏、心脏以及脂肪组织中脂肪酸的组成,而对脾脏影响不大;能显著提高肝脏、肾脏和心脏中 n-3 PUFA 含量,尤其是 DHA,而对亚油酸、花生四烯酸等 n-6 PUFA 的含量影响不大 ^[9,68]
4	膳食富含 PA 的石榴籽油能恢复小鼠体内由油脂摄入导致的各组织器官脂肪酸成分的变化 ^[73]
5	PA 能降低小鼠血清肌酐和血清尿素的含量,对肾功能具有保护作用 ^[9,73]
6	膳食富含 PA 的提高尿液中 8-iso-PGF2 α 的浓度,表明 PA 可增加人体脂质过氧化 ^[72]
7	PA 可激活小鼠肝脏中 PPAR γ 的蛋白表达,因此 PA 可作为 PPAR γ 的激动剂 ^[9,73]
8	PA 可以在动物体或人体内整合且部分代谢为 9c,11t-CLA,富含 PA 的植物种子油可作为共轭亚油酸的潜在膳食来源 ^[69-71]

3.2 石榴籽油的功能研究进展

3.2.1 抗氧化作用

石榴籽油中富含多种天然抗氧化成分,如 PA、生育酚(以 γ 生育酚为主)、酚类化合物等,可以有效地抵抗人体炎症和氧自由基的破坏作用,具有预防动脉粥样硬化、延缓衰老等功效^[13,74]. Basi-ri 等^[75]采用水、甲醇、丙酮、乙酸乙酯和己烷分别对石榴籽和脱脂石榴籽中的酚类物质进行提取,结

果发现石榴籽和脱脂石榴籽的甲醇提取物含有较高的酚类化合物,对 DPPH 具有较强的清除能力,抗氧化性强. Mukherjee 等^[74]报告了 PA 在大鼠模型中的抗氧化性,发现以 0.6% 的剂量喂食大鼠,其抗氧化效果显著;以 2.4% 的剂量喂食大鼠,血糖中总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇显著降低. 王雁^[15]研究发现,石榴籽油对 DPPH、羟自由基、超氧阴离子都有一定的清除作用,其对羟自由基和超氧阴离子的清除能力都强于抗坏血酸,且其抗氧化能力与石榴籽油浓度呈线性关系. 王毓宁等^[76]研究表明石榴籽油能缓解氧化应激导致的 PC12 细胞活力下降,通过显著提高细胞内超氧化物歧化酶及过氧化氢酶的活性,减少丙二醛的生成,进而达到保护氧化细胞损伤的作用;此外还发现石榴籽油对 DNA 和蛋白质氧化损伤的保护作用随着石榴籽油浓度的升高而增强.

3.2.2 抗糖尿病作用

Anusree 等^[77]研究发现,PA 作为天然的 PPAR γ 的激动剂,能通过改善线粒体的生物合成、能量、跨膜电位和动力学来恢复肿瘤坏死因子 α (TNF- α) 诱导的胰岛素抵抗模型 3T3-L1 脂肪细胞中的线粒体功能障碍,证明了 PPAR γ 激动剂 PA 具有改善胰岛素抵抗和线粒体功能的作用,可作为治疗糖尿病和代谢综合征的有效先导. Vroegrijk 等^[78]研究了石榴籽油对高脂膳食诱导的肥胖和胰岛素抵抗的影响,高脂膳食组用棕榈油制备,而石榴籽油组以 1 g 石榴籽油代替高脂膳食中的 1 g 棕榈油,喂食小鼠 12 周后,发现石榴籽油组小鼠的体重和体内脂肪增加量(分别为 5.7 ± 2.9 g 和 3.3 ± 2.3 g)均低于高脂膳食组(分别为 8.5 ± 3.1 g 和 6.7 ± 2.7 g),充分说明了石榴籽油降低肥胖的特性;进一步分析小鼠体内胰岛素水平,发现膳食石榴籽油不影响肝胰岛素敏感性,但能明显改善外周胰岛素敏感性(达 $164 \pm 52\%$),表明膳食石榴籽油可以改善饮食引起的肥胖和胰岛素抵抗. Miranda 等^[79]也进行了类似的研究,分析 PA 对致肥胖饮食喂养的大鼠脂肪积累和血糖控制的影响,结果表明,0.5% PA 不会减少脂肪在脂肪组织,肝脏或骨骼肌中的蓄积,也不会改善胰岛素抵抗,但相比对照组,PA 组大鼠体内血糖值明显下降. 杨静^[73]以富含 PA 的石榴籽油分别干预高糖高脂和小剂量 STZ 诱导成模的糖尿病大鼠,结果发现石榴籽油可显著降低糖尿病大鼠的空腹血糖水平和胰岛素抵抗;其降糖机制可能是通过 PA 作为 PPAR α 和 PPAR γ 的激动剂实现的. 这与 Honte-

cillas 等^[80]研究结果一致,后者证明 PA 可上调组织中 PPAR α 和 PPAR γ 受体活性,维持血糖稳态,同时还能抑制肿瘤坏死因子 α 的表达,改善与肥胖相关的炎症.

3.2.3 抗癌、抗肿瘤作用

研究发现,石榴籽油对多种肿瘤细胞具有一定的抑制作用^[19]. 付国强^[81]研究发现石榴籽油具有抑制两种乳腺癌细胞(雌激素受体 ER+ 和 ER- 的两种乳腺癌细胞)的增殖活性,促进其凋亡,且这种增殖抑制作用呈现时间-浓度依赖性. Lansky 等^[82]研究发现,石榴中 PA 和其他生物活性成分(如鞣花酸、咖啡酸和木樨草素)对前列腺癌细胞(PC-3)的侵袭和增殖均具有抑制作用,而且这些活性成分的组合,对前列腺癌细胞的侵袭和增殖表现出协同作用. Gasmi 和 Sanderson^[83]研究发现 PA 能通过抑制细胞中芳香酶的活性来抑制类固醇激素的产生,从而间接抑制激素依赖性前列腺癌细胞(LNCaP)的增殖活性,促进其凋亡. Hora 等^[84]研究了石榴籽油对小鼠皮肤肿瘤的化学预防作用,认为其机制是通过 PA 抑制前列腺素的生物合成来实现的,还发现 γ -生育酚也是石榴籽油中重要的抗癌活性成分. Jiang 等^[85]研究表明, γ -生育酚能通过抑制鞘脂的合成来抑制前列腺癌细胞的增殖. Campbell 等^[86]研究发现 γ -生育酚的抑癌机制包括降低 C 反应蛋白水平,抑制环氧合酶活性,上调 PPAR γ 等.

3.2.4 免疫调节作用

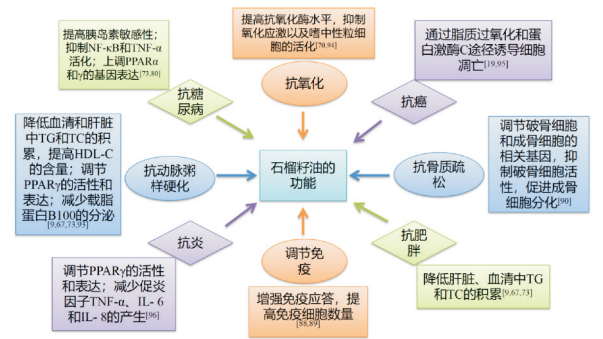
动物试验表明,石榴籽油具有调节代谢紊乱,抵抗炎症,提高机体免疫力的作用^[87]. Yamasaki 等^[88]用含 0.12% 和 1.2% 石榴籽油的饲料分别喂食小鼠,3 周后与对照组相比,小鼠重量和各个器官组织的重量没有显著差异,但石榴籽油组小鼠脾细胞中免疫球蛋白 G 和 M 都显著增加,表明石榴籽油具有提高机体免疫力的作用. Bassaganya Riera 等^[89]研究发现,摄入 PA 能够增强动物和人的免疫应答,提高动物体内 CD4+ 和 CD8+ T 淋巴细胞水平,增强免疫功能.

3.2.5 其他作用

许文胜等^[90]研究发现石榴籽油对雌激素相关的骨质疏松症骨量丢失方面具有抑制作用,石榴籽油能通过调节破骨细胞和成骨细胞的相关基因,抑制破骨细胞活性,减少小鼠骨量的损失,同时促进成骨细胞分化,促进成骨,从而改善小鼠骨质疏松症. Colombo 等^[91]发现石榴籽油及其主要成分 PA 通过调控 PPAR γ 和 PPAR δ 激动剂来抑制促炎因

子的表达,从而在肠道中显示较强的抗炎活性. Boroushaki 等^[92]发现石榴籽油能减弱由六氯丁二烯(HCBD)诱导的大鼠肾毒性,与对照组相比,石榴籽油预处理不仅能显著降低大鼠血清肌酐、血清尿素水平以及尿糖和蛋白质浓度,还能逆转肾匀浆样品中由 HCBd 导致的总硫醇含量的减少和硫代巴比妥酸反应产物的增加. Arao 等^[93]研究发现石榴籽油中的 PA 有利于预防冠心病和动脉粥样硬化等疾病,其机理在于减少载脂蛋白 B100 的分泌. Bassaganya Riera 等^[89]研究发现,摄入一定量的 PA 能有效预防或改善炎症性肠病(IBD)以及 与 IBD 相关的肠道损伤,其机制可能是 PA 通过调 解 PPAR γ 的表达和活性,以改善肠道炎症.

目前关于 PA 的代谢和作用机制,仍需进一步 研究,图 3 总结了 PA 发挥功能的相关作用机制, 具体如下:



NF- κ B: 核因子- κ B; TNF- α : 肿瘤坏死因子 α ; IL-6 和 IL-8: 白细胞介素 6 和 8; TG: 甘油三酯; TC: 总胆固醇; HDL-C: 高密度脂蛋白胆固醇

图 3 石榴籽油的主要功能及发挥功能的相关机制

4 结论

石榴籽是加工石榴汁时所产生的副产物. 从石榴籽中提取石榴籽油, 不仅能变废为宝, 实现资源的高值化利用, 而且能缓解污染处理的压力. 通过分析比较发现, 不同提取方法对石榴籽出油率及石榴籽油脂质组成有较大影响; 未来对石榴籽油的提取应兼顾出油率和脂类伴随物的含量, 寻求更佳 的组合提取工艺, 实现对石榴籽油的高效高质量 提取. 此外, 本文还归纳了各个产地不同品种间 石榴籽油的脂质组成(包括脂肪酸、甾醇、生育 酚等成分)的组成情况, 因石榴的品种、产地、 栽培条件、采收时间、储存环境以及油脂提取 工艺的不同, 导致石榴籽油中的脂肪酸和脂类 伴随物成分存在定性和定量的差异, 但整体上 石榴籽油的主要脂肪酸是 PA(占总脂肪酸的 70% 以上), 生育酚以 γ -生育酚为主(占 90%

左右), 甾醇以 β -谷甾醇为主(占 77%~87%). PA 是石榴籽油发挥各种生理功能的主要活性成分, 其在体内的代谢特征决定了其具有各种生理功能, 其可在体内整合并部分代谢为 9c, 11t-CLA, 因而富含 PA 的石榴籽油可作为共轭亚油酸的潜在膳食来源. 随着对石榴籽油中各类活性成分和功能特性的 深入研究, 未来富含 PA 或石榴籽油的相关产品, 如制备富含 PA 的结构脂质(磷脂、甘油二酯等), 在食品、医药和化妆品领域的应用也会越来越广泛.

参考文献

[1] Fadavi A, Barzegar M, Azizi M H. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran[J]. J Food Compos Anal, 2006, 19:676-680.

[2] 吕俊丽, 刘邻渭. 石榴酸的研究进展[J]. 中国油脂, 2011, 36(2):44-47.

[3] 王秋霞, 贾美艳, 唐荣平, 等. 石榴籽化学成分及应用研究进展[J]. 特产研究, 2006, 28(1):53-56.

[4] Fernandes L, Pereira J A, López Cortés I, et al. Fatty acid, vitamin E and sterols composition of seed oils from nine different pomegranate (Punica granatum L.) cultivars grown in Spain[J]. J Food Compos Anal, 2015, 39:13-22.

[5] Topkafa M, Kara H, Sherazi S T H. Evaluation of the triglyceride composition of pomegranate seed oil by RP-HPLC followed by GC-MS[J]. J Am Oil Chem Soc, 2015, 92:791-800.

[6] Durante M, Montefusco A, Marrese P P, et al. Seeds of pomegranate, tomato and grapes: An underestimated source of natural bioactive molecules and antioxidants from agri-food by-products[J]. J Food Compos Anal, 2017, 63:65-72.

[7] Siano F, Straccia M C, Paolucci M, et al. Physico-chemical properties and fatty acid composition of pomegranate, cherry and pumpkin seed oils[J]. J Sci Food Agric, 2016, 96(5):1 730-1 735.

[8] Gao Y, Gao H L, Chen J N, et al. Identification and characterization of conjugated linolenic acid isomers by Ag⁺ HPLC and NMR[J]. J Agr Food Chem, 2006, 54(24): 9 004-9 009.

[9] 袁高峰. 共轭亚麻酸的分析、代谢和功能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[10] Amri Z, Lazreg Aref H, Mekni M, et al. Oil characterization and lipids class composition of pomegranate seeds [J]. Biomed Res Int, 2017, 2017:1-8.

[11] Amri Z, Zaouay F, Lazreg Aref H, et al. Phytochemical content, fatty acids composition and antioxidant potential of different pomegranate parts: Comparison between edible and non edible varieties grown in Tunisia[J]. Int J Biol Macromol, 2017, 104:274-280.

- [12] Jing P, Ye T, Shi H, et al. Antioxidant properties and phytochemical composition of China-grown pomegranate seeds[J]. Food Chem, 2012, 132(3): 1 457-1 464.
- [13] Costa A M M, Silva L O, Torres A G. Chemical composition of commercial cold-pressed pomegranate (*Punica granatum*) seed oil from Turkey and Israel, and the use of bioactive compounds for samples' origin preliminary discrimination[J]. J Food Compos Anal, 2019, 75: 8-16.
- [14] Kýralan M, Gölükcü M, Tokgöz H. Oil and conjugated linolenic acid contents of seeds from important pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) grown in Turkey[J]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 86(10): 985-990.
- [15] 王 雁. 石榴籽油提取工艺及抗氧化性研究[D]. 成都: 西华大学, 2014.
- [16] Mirmiran P, Fazeli M R, Asghari G, et al. Effect of pomegranate seed oil on hyperlipidaemic subjects: A double-blind placebo-controlled clinical trial[J]. Brit J Nutr, 2010, 104(3): 402-406.
- [17] Yamasaki M, Kitagawa T, Koyanagi N, et al. Dietary effect of pomegranate seed oil on immune function and lipid metabolism in mice [J]. Nutrition, 2006, 22(1): 54-59.
- [18] Aslam M N, Lansky E P, Varani J. Pomegranate as a cosmeceutical source: Pomegranate fractions promote proliferation and procollagen synthesis and inhibit matrix metalloproteinase-1 production in human skin cells [J]. J Ethnopharmacol, 2006, 103: 311-318.
- [19] Dhar Dubey K K, Sharma G, Kumar A. Conjugated linolenic acids: Implication in cancer [J]. J Agri Food Chem, 2019, 67(22): 6 091-6 101.
- [20] Khajebishak Y, Payahoo L, Alivand M, et al. Effect of pomegranate seed oil supplementation on the GLUT-4 gene expression and glycemic control in obese people with type 2 diabetes: A randomized controlled clinical trial[J]. J Cellular Physiol, 2019, 234(11): 19 621-19 628.
- [21] Talekar S, Patti A F, Singh R, et al. From waste to wealth: High recovery of nutraceuticals from pomegranate seed waste using a green extraction process[J]. Ind Crop Prod, 2018, 112: 790-802.
- [22] 贺 斌, 许丽萍. 石榴籽油抗炎和抗糖尿病的研究及应用现状分析[J]. 中国生化药物杂志, 2015, 35(11): 181-184.
- [23] 袁 博, 戈群妹, 冯友建, 等. 石榴籽油的脂肪酸测定及功能[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 70-173.
- [24] 杨兆艳, 白宏伟, 王 璇. 石榴籽油提取工艺的研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(2): 18-20.
- [25] Khoddami A, Man Y B C, Roberts T H. Physico-chemical properties and fatty acid profile of seed oils from pomegranate (*Punica granatum* L.) extracted by cold pressing [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2014, 116(5): 553-562.
- [26] Aruna P, Manohar B, Singh R P. Processing of pomegranate seed waste and mass transfer studies of extraction of pomegranate seed oil [J]. J Food Process Pres, 2018, 42(5): e13 609.
- [27] Juhaimi F A, Özcan M M, Ghafoor K. Characterization of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed and oils [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2017, 119(10): 1-18.
- [28] Habibnia M, Ghavami M, Ansari pour M, et al. Chemical evaluation of oils extracted from five different varieties of Iranian pomegranate seeds [J]. J FBT, 2012, 32(2): 35-40.
- [29] Khajebishak Y, Payahoo L, Alivand M, et al. Effect of pomegranate seed oil supplementation on the GLUT-4 gene expression and glycemic control in obese people with type 2 diabetes: A randomized controlled clinical trial [J]. J Cell Physiol, 2019, 234(11): 19 621-19 628.
- [30] Mirmiran P, Fazeli M R, Asghari G, et al. Effect of pomegranate seed oil on hyperlipidaemic subjects: A double-blind placebo-controlled clinical trial [J]. Br J Nutr, 2010, 104(3): 402-406.
- [31] Grossmann M E, Mizuno N K, Schuster T, et al. Punicic acid is an ω -5 fatty acid capable of inhibiting breast cancer proliferation [J]. Int J Oncol, 2009, 36(2): 421-426.
- [32] Ionesu M, Vladut V, Ungureanu N, et al. Methods for oil obtaining from oleaginous materials [J]. Annals of the University of Craiova-Agriculture, Montanology, Cadastre Series, 2017, 46(2): 411-417.
- [33] 李 勇. 石榴籽油冷榨技术及活性成分生理作用研究 [J]. 中国食物与营养, 2011, 17(2): 38-41.
- [34] 文佑英. 石榴籽油的提取工艺及微囊化研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [35] Çakaloglu B, Özyurt V H, Ötles S. Cold press in oil extraction a review [J]. Ukrainian Food Journal, 2018, 7(4): 640-654.
- [36] Abbasi H, Rezaei K, Emamdjomeh Z, et al. Effect of various extraction conditions on the phenolic contents of pomegranate seed oil [J]. Eur J Lipid Sci, 2008, 110(5): 435-440.
- [37] Liu G, Xu X, Hao Q, et al. Supercritical CO₂ extraction optimization of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil using response surface methodology [J]. LWT-Food Sci Technol, 2009, 42(9): 1 491-1 495.
- [38] Liu G, Xu X, Gong Y, et al. Effects of supercritical CO₂ extraction parameters on chemical composition and free radical-scavenging activity of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil [J]. Food Bioprod Process, 2012, 90(3): 573-578.
- [39] Natolino A, Da Porto C. Supercritical carbon dioxide extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil: Kinetic modelling and solubility evaluation [J]. J Supercrit Fluid, 2019, 151: 30-39.
- [40] 祁 鲲. 亚临界溶剂生物萃取技术的发展及现状 [J]. 粮食与食品工业, 2012, 19(5): 5-8.
- [41] 王林林, 祁 鲲, 杨 倩, 等. 不同制油方法对石榴籽油品质的影响 [J]. 中国油脂, 2016, 41(6): 35-38.
- [42] Ahangari B, Sargolzaei J. Extraction of pomegranate seed

- oil using subcritical propane and supercritical carbon dioxide[J]. *Theor Found Chem En*, 2012, 46(3): 258-265.
- [43] 张立华, 张元湖, 刘 静, 等. 石榴籽油超声波辅助萃取工艺研究[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(4): 82-86.
- [44] Barizao É O, Boeing J S, Martins A C, et al. Application of response surface methodology for the optimization of ultrasound-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil [J]. *Food Anal Methods*, 2015, 8(9): 2 392-2 400.
- [45] 徐国良. 亚临界萃取石榴籽油工艺的响应面优化[J]. *江西化工*, 2019(1): 47-51.
- [46] 刘花花, 康 健, 欧 荣, 等. 新疆石榴籽油的超声辅助提取工艺及 GC-MS 分析[J]. *中国油脂*, 2015, 40(1): 6-9.
- [47] 冯晓慧, 张立华, 吕 慧, 等. 石榴籽油研究进展[J]. *枣庄学院学报*, 2018, 35(5): 83-88.
- [48] 黄爱妮, 李 丽, 刘祥龙. 微波辅助法与酶解法对石榴籽油提取的比较研究[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(4): 20-23.
- [49] Çavdar H K, Yanık D K, Gök U, et al. Optimisation of microwave-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil and evaluation of its physicochemical and bioactive properties[J]. *Food Technol Biotech*, 2017, 55(1): 86-94.
- [50] 李 新, 王 璋. 水酶法提取玉米胚芽油和纳滤技术回收蛋白质[J]. *食品工业科技*, 2005, 26(12): 60-66.
- [51] 郭兴凤, 陈定刚, 孙金金, 等. 水酶法提油技术概述[J]. *粮油加工*, 2007(5): 70-72.
- [52] 苗利利, 夏德水, 高丽娜, 等. 水酶法提取石榴籽油工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(12): 265-268.
- [53] 金 婷, 谭胜兵. 水酶法提取石榴籽油工艺条件探究[J]. *农产品加工(学刊)*, 2014(10): 42-44.
- [54] 王露露, 马翠云, 刘高丽, 等. 石榴籽油的提取工艺及其生物活性的研究进展[J]. *农家参谋*, 2018(18): 52.
- [55] Abbasi H, Rezaei K, Rashidi L. Extraction of essential oils from the seeds of pomegranate using organic solvents and supercritical CO₂ [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2007, 85(1): 83-89.
- [56] Eikani M H, Golmohammad F, Homami S S. Extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil using superheated hexane [J]. *Food Bioprod Process*, 2012, 90(1): 32-36.
- [57] Sassano G, Sanderson P, Franx J, et al. Analysis of pomegranate seed oil for the presence of jacaric acid[J]. *J Sci Food Agr*, 2009, 89: 1 046-1 052.
- [58] Dadashi S, Mousazadeh M, Emam Djomeh Z, et al. Pomegranate (*Punica granatum* L.) seed: A comparative study on biochemical composition and oil physicochemical characteristics[J]. *Int J Adv Biol Biom Res*, 2013, 1(4): 351-363.
- [59] Elfalleh W, Ying M, Nasri N, et al. Fatty acids from tunisian and chinese pomegranate (*Punica granatum* L.) seeds[J]. *Int J Food Sci Nutr*, 2011, 62(3): 200-206.
- [60] Siano F, Straccia M C, Paolucci M, et al. Physico-chemical properties and fatty acid composition of pomegranate, cherry and pumpkin seed oils[J]. *J Sci Food Agr*, 2016, 96(5): 1 730-1 735.
- [61] Verardo V, Garcia Salas P, Baldi E, et al. Pomegranate seeds as a source of nutraceutical oil naturally rich in bioactive lipids[J]. *Food Res Int*, 2014, 65: 445-452.
- [62] Gónaš P, Soliven A, Seglén D. Tocopherols and tocotrienols profile in seed oils recovered from industrial fruit by-products; Rapid separation of $\alpha/\beta/\gamma/\delta$ homologues by RP-HPLC/FID method[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2014, 117(6): 773-777.
- [63] Caligiani A, Bonzanini F, Palla G, et al. Characterization of a potential nutraceutical ingredient: Pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil unsaponifiable fraction[J]. *Plant Foods Hum Nutr*, 2010, 65(3): 277-283.
- [64] Kaufman M, Wiesman Z. Pomegranate oil analysis with emphasis on MALDI-TOF/MS triacylglycerol fingerprinting [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 10 405-10 413.
- [65] Shabbir M A, Khan M R, Saeed M, et al. Punicic acid: A striking health substance to combat metabolic syndromes in humans[J]. *Lipids Health Dis*, 2017, 16(1): 1-9.
- [66] Aruna P, Venkataramanamma D, Singh A K, et al. Health benefits of punicic acid: A review[J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2016, 15(1): 16-27.
- [67] Yuan G F, Sun H Y, Sinclair A J, et al. Effects of conjugated linolenic acid and conjugated linoleic acid on lipid metabolism in mice[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2009, 111(6): 537-545.
- [68] Yuan G F, Sinclair A J, Sun H Y, et al. Fatty acid composition in tissues of mice fed diets containing conjugated linolenic acid and conjugated linoleic acid[J]. *J Food Lipids*, 2009, 16: 148-163.
- [69] Yuan G F, Yuan J Q, Li D. Punicic acid from trichosanthes kirilowii seed oil is rapidly metabolized to conjugated linoleic acid in rats[J]. *J Med Food*, 2009, 12(2): 416-422.
- [70] Yuan G F, Sinclair A J, Xu C J, et al. Incorporation and metabolism of punicic acid in healthy young humans[J]. *Mol Nutr Food Res*, 2009, 53(10): 1 336-1 342.
- [71] Yuan G F, Sinclair A J, Zhou C Q, et al. α -Eleostearic acid is more effectively metabolized into conjugated linoleic acid than punicic acid in mice[J]. *J Sci Food Agr*, 2009, 89(6): 1 006-1 011.
- [72] Yuan G F, Wahlqvist M L, Yuan J Q, et al. Effect of punicic acid naturally occurring in food on lipid peroxidation in healthy young humans[J]. *J Sci Food Agr*, 2009, 89(13): 2 331-2 335.
- [73] 杨 静. 共轭亚麻酸(石榴酸)的油脂载体选择和生物功能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [74] Mukherjee C, Bhattacha S, Ghosh S, et al. Dietary effects of punicic acid on the composition and peroxidation of rat plasma lipid[J]. *J Oleo Sci*, 2002, 51(8): 513-522.
- [75] Basiri S. Evaluation of antioxidant and antiradical proper-

- ties of Pomegranate (*Punica granatum* L.) seed and de-fatted seed extracts [J]. *J Food Sci Tech*, 2015, 52(2): 1 117-1 123.
- [76] 王毓宁,何 静,李鹏霞,等. 石榴籽油自由基清除能力及对 H_2O_2 诱导 PC12 细胞损伤的保护作用[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(5): 32-37.
- [77] Anusree S S, Nisha V M, Priyanka A, et al. Insulin resistance by $TNF-\alpha$ is associated with mitochondrial dysfunction in 3T3-L1 adipocytes and is ameliorated by puniceic acid, a PPAR γ agonist[J]. *Mol Cell Endocr*, 2015, 413: 120-128.
- [78] Vroegrijk I O C M, Van Diepen J A, Van Den Berg S, et al. Pomegranate seed oil, a rich source of puniceic acid, prevents diet-induced obesity and insulin resistance in mice[J]. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49: 1 426-1 430.
- [79] Miranda J, Aguirre L, Fernández Quintela A, et al. Effects of pomegranate seed oil on glucose and lipid metabolism-related organs in rats fed an obesogenic diet [J]. *J Agr Food Chem*, 2013, 61(21): 5 089-5 096.
- [80] Hontecillas R, O'shea M, Einerhand A, et al. Activation of PPAR gamma and alpha by puniceic acid ameliorates glucose tolerance and suppresses obesity-related inflammation[J]. *J Am Coll Nutr*, 2009, 28(2): 184-195.
- [81] 付国强. 石榴籽油抑制乳腺癌细胞恶性生物学行为的研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2015.
- [82] Lansky E P, Harrison G, Froom P, et al. Pomegranate (*Punica granatum*) pure chemicals show possible synergistic inhibition of human PC-3 prostate cancer cell invasion across Matrigel[J]. *Invest New Drug*, 2005, 23(2): 121-122.
- [83] Gasmi J, Sanderson J T. Growth inhibitory, antiandrogenic, and pro-apoptotic effects of puniceic acid in LNCaP human prostate cancer cells[J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(23): 12 149-12 156.
- [84] Hora J J, Maydew E R, Lansky E P, et al. Chemopreventive effects of pomegranate seed oil on skin tumor development in CD1 mice[J]. *J Med Food*, 2003, 6: 157-161.
- [85] Jiang Q, Wong J, Fyrest H, et al. γ -Tocopherol or combinations of vitamin E forms induce cell death in human prostate cancer cells by interrupting sphingolipid synthesis[J]. *P Natl Acad Sci Usa*, 2004, 101: 17 825-17 830.
- [86] Campbell S E, Stone W L, Lee S, et al. Comparative effects of RRR- α - and RRR- γ -tocopherol on proliferation and apoptosis in human colon cancer cell lines[J]. *Bmc Cancer*, 2006, 6: 13.
- [87] Aruna P, Venkataramanamma D, Singh A K, et al. Health benefits of puniceic acid: A review[J]. *Compr Rew Food Sci*, 2016, 15(1): 16-27.
- [88] Yamasaki M, Kitagawa T, Koyanagi N, et al. Dietary effect of pomegranate seed oil on immune function and lipid metabolism in mice [J]. *Nutrition*, 2006, 22: 54-59.
- [89] Bassaganya Riera J. Method of using puniceic acid to enhance immune response and prevent metabolic disorders [P]. US Patent: 7943185B1, 2011-05-17.
- [90] 许文胜,张 涛,邵 国,等. 石榴籽油对雌激素相关骨质疏松症小鼠软骨代谢的保护作用及对相关蛋白表达影响的探究[J]. *贵州医药*, 2017, 41(4): 351-354.
- [91] Colombo E, Sangiovanni E, Dell'agli M. A review on the anti-inflammatory activity of pomegranate in the gastrointestinal tract[J]. *Evid Based Compl Alt*, 2013(2 013): 247 145.
- [92] Boroushaki M T, Sadeghnia H R, Banihasan M, et al. Protective effect of pomegranate seed oil on hexachlorobutadiene-induced nephrotoxicity in rat kidneys[J]. *Renal Failure*, 2010, 32(5): 612-617.
- [93] Arao K, Yotsumoto H, Seo Young H, et al. The 9-cis, 11-trans, 13-cis isomer of conjugated linolenic acid reduces apolipoprotein B100 secretion and triacylglycerol synthesis in HepG2 cells[J]. *Biosci Biotech Bioch*, 2004, 68: 2 634-2 645.
- [94] Bassaganya Riera J, Diguado M, Climent M, et al. Puniceic acid modulates mucosal immune responses and prevents gut inflammation through PPAR {gamma} and {delta}-dependent mechanisms[J]. *Faseb J*, 2010, 24: 926.
- [95] Igarashi M, Miyazawa T. Newly recognized cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on cultured human tumor cells[J]. *Cancer Lett*, 2000, 148: 173-179.
- [96] Yuan G F, Chen X E, Li D. Modulation of peroxisome proliferator-activated receptor gamma (PPAR γ) by conjugated fatty acid in obesity and inflammatory bowel disease[J]. *J Agr Food Chem*, 2015, 63(7): 1 883-1 895.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0052-06

QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法 同时测定畜禽粪便中多种抗生素残留

曾 桥^{1,2}, 吕生华¹, 李 祥^{3*}, 李 卓⁴, 吴雪艳², 苏伟鹏², 王丽萍²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 4. 西安市食品药品检验所, 陕西 西安 710054)

摘 要:建立了 QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法测定畜禽粪便中 3 类(喹诺酮类、磺胺类、四环素类)6 种抗生素的检测方法. 采集的样品经冷冻干燥后, 用乙腈超声提取, 离心取上清液经 Cleanert LipoNo 管净化处理, 以含 0.1% 甲酸的 10 mmol/L 甲酸铵水溶液和含 0.1% 甲酸乙腈为流动相, 梯度洗脱, 多反应监测测定畜禽粪便中盐酸土霉素、盐酸四环素、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、氧氟沙星、诺氟沙星. 结果表明, 盐酸土霉素和盐酸四环素在 49.4~1 992.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、氧氟沙星和诺氟沙星在 4.8~199.4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 R^2 均大于 0.99, 平均回收率 69.7%~119.2%, 相对标准偏差介于 0.7%~10.0%. 本方法前处理简单, 准确度和灵敏度高, 重复性好, 可用于畜禽粪便中抗生素的监测.

关键词:超高效液相色谱-串联质谱; QuEChERS; 畜禽粪便; 抗生素

中图分类号:X71 **文献标志码:**A

Determination of 6 kinds of antibiotics residues in animal manure by QuEChERS-Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZENG Qiao^{1,2}, LV Sheng-hua¹, LI Xiang^{3*}, LI Zhuo⁴,
WU Xue-yan², SU Wei-peng², WANG Li-ping²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 4. Xi'an Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710054, China)

Abstract: An analytical method was developed for simultaneous determination of 6 antibiotics residues in 3 classes, including quinolones, sulfonamides and tetracyclines in animal manure

* 收稿日期:2020-04-10

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2019ZDLNY01-05-05); 陕西省科技创新能力支撑计划项目(2019XY-03); 陕西省西安市科技计划项目(20193051YF039NS039); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201832)

作者简介:曾 桥(1982—),男,湖北宜昌人,高级实验师,在读博士研究生,研究方向:废弃物资源化利用

通讯作者:李 祥(1964—),男,陕西扶风人,教授级高工,博士,研究方向:农业废弃物资源化利用, 453538831@qq.com

by UPLC-MS/MS. The samples were ultrasonic extracted by acetonitrile and centrifugation, the supernatant was purified by Cleanert LipoNo tube, the mobile phase consisted of 10 mmol/L ammonium formate aqueous solution containing 0.1% formic acid and acetonitrile formate containing 0.1% formic acid, Multiple reactions monitoring mode was used to quantify the oxytetracycline hydrochloride, tetracycline hydrochloride, sulfadiazine, sulfamethazine, ofloxacin and norfloxacin. The results showed that there was good linear relationship between oxytetracycline hydrochloride and tetracycline hydrochloride in the range of 49.4~1 992.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, sulfadiazine, sulfamethazine, ofloxacin and norfloxacin in the range of 4.8~199.4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The correlation coefficient (R^2) was greater than 0.99, and the average recoveries were 69.7%~119.2%, The relative standard deviation is 0.7%~10.0%. This method is accurate, sensitive, simple and reproducible, It can be used for the detection of antibiotics in animal manure.

Key words: UPLC-MS/MS; QuEChERS; animal manure; antibiotics

0 引言

近年来,随着经济的发展和人们生活水平的提高,我国对肉制品的消费量不断增加,以猪肉、牛肉、羊肉和禽肉为代表的肉品产量逐年增长,从而带动了畜禽养殖业的迅速发展.目前,我国已成为世界上最大的畜禽养殖国,统计数据表明,2018年全国猪牛羊禽肉产量已达8517万吨.不断扩大的畜禽养殖规模对环境造成了巨大的压力,据估算,我国每年需要处理的养殖畜禽粪便在40亿吨以上.兽用抗生素在畜禽养殖过程中主要用作抗菌剂和促生长剂而直接添加到饲料中,然而,仅少部分抗生素参与体内代谢,大部分以原药的形式随粪尿直接排出体外^[1].由于我国畜禽粪便产量巨大,且大部分养殖场缺乏必要的粪污处理措施,大量的粪便被随意处置而进入农田土壤和水环境中,不仅带来了恶臭等生态环境污染,而且随粪便排放到环境中的抗生素还会通过食物链进入人体,进而损害人体健康.

高温堆肥是实现畜禽粪便无害化和资源化的有效途径,通过堆肥一方面将粪便中的多种成分转化为稳定和易于被植物吸收利用的养分,同时,堆肥还有助于畜禽粪便中有害成分的降解和去除.勾长龙等^[1]研究发现,高温堆肥能显著降低猪粪中四环素类抗生素的含量,且对四环素类抗性基因有一定的消减作用.林辉等^[2]研究结果表明,鸡粪中磺胺药在高温堆肥14 d内降解率达100%.因此,开展对畜禽粪便以及畜禽粪便堆肥过程中基质的多种残留抗生素的检测研究对于降低生态污染风险,保护环境具有重要意义.

高效液相色谱及液相色谱-串联质谱是目前抗生素检测的主要方法^[3,4],此外,还有微生物法^[5]、免疫分析技术(包括酶联免疫^[5,6]、胶体金免疫层析^[7])以及电化学免疫传感器^[8,9]等)、可视化蛋白芯片分析技术^[10]、高效毛细管电泳法^[11]等.高效液相色谱作为常用方法,其检测器对干扰物屏蔽效果不佳,为了达到理想结果,往往需要更高的前处理技术和色谱分离技术.液相色谱-串联质谱较高效液相色谱法抗干扰能力强,灵敏度高,检测快速,定量和定性分析更准确^[12,13].样品前处理是液相色谱-串联质谱法检测抗生素残留的关键步骤,QuEChERS法具有前处理简单、较高的回收率、结果准确、减少操作过程中人与有害溶剂的接触等优点^[14],目前已在食品抗生素残留检测中得到了广泛的应用,但用于检测畜禽粪便中抗生素残留的报道较少.

本文采用 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法,建立畜禽粪便中多种残留抗生素的定性定量测定方法,该方法准确,灵敏度高,操作简单,重复性好,具有良好的应用前景和广泛的应用范围.

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

盐酸土霉素($\geq 98.75\%$)、盐酸四环素($\geq 99.60\%$)、磺胺嘧啶($\geq 99.22\%$)、诺氟沙星($\geq 99.70\%$),购于上海阿拉丁化学试剂有限公司;磺胺甲嘧啶($\geq 99.70\%$)、氧氟沙星($\geq 95.70\%$),购于德国 DR. E 公司.

乙腈、甲醇,色谱纯,Fisher 公司;乙二胺四乙酸二钠(色谱级)、甲酸、乙酸铵(质谱级),上海阿拉丁化学试剂有限公司;QuEChERS Cleanert Lipo-No 管,天津博纳艾吉尔科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Ultimate3000-TSQ Quantiva 超高液相色谱-质谱联用仪,赛默飞世尔科技有限公司;KH5200DE 医用数控超声波清洗机,昆山禾创超声仪器有限公司;Milli-Q Integral 5 纯水机,密理博有限公司;ME204E 万分之一电子天平、MS105 十万分之一电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;TL5R 离心机,湖南赫西仪器装备有限公司;FD5-2.5 真空冷冻干燥机,美国 SIM 国际集团有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

分别准确称取各抗生素标准品适量,用甲醇溶解,配制 500 μg/mL 的单一标准品储备液,−18 ℃ 保存。准确量取盐酸土霉素、盐酸四环素单一标准品储备液各 1 mL,量取磺胺嘧啶、磺胺甲嘧啶、氧氟沙星、诺氟沙星单一标准品储备液各 0.1 mL,共同置于 10 mL 棕色容量瓶内,用甲醇定容至刻度,摇匀,得到浓度为 50 μg/mL(盐酸土霉素、盐酸四环素)和 5 μg/mL(磺胺嘧啶、磺胺甲嘧啶、氧氟沙星、诺氟沙星)的混合标准品储备液,进一步吸取混合标准品储备液适量,用甲醇逐级稀释得系列浓度混合标准品工作液。

1.3.2 供试品溶液的制备

新鲜猪粪取自西安周边养殖场,经冷冻干燥后

研磨并混合均匀,准确称取 0.5 g 干燥猪粪样品,置于 50 mL 离心管中,加入 0.1 mol/L EDTA-2Na 溶液 2 mL,涡旋 1 min,继续加入乙腈 8 mL,涡旋 1 min,超声处理 15 min 后,于 10 000 r/min 离心 10 min,取上清液 3 mL 加入 Cleanert Lipo-No 净化管中,振摇 1 min 后,静置 1 min,进一步取 0.1 mL 上清液加 2.9 mL 水,涡旋 1 min,稍静置后取 0.5 mL 上清液加 2 mL 水,涡旋 1 min,用 0.22 μm 聚醚砜微孔滤膜滤过,置于进样瓶中,待分析。

1.3.3 色谱-质谱条件

(1)色谱条件

色谱柱:Thermo Fisher Scientific C18 柱(100 mm×2.1 mm,1.9 μm);流动相 A:0.1%甲酸-10 mmol/L 甲酸铵水溶液(V/V);流动相 B:0.1%甲酸乙腈(V/V);梯度洗脱程序:0~1.0 min,5% B、1.0~1.1 min,5%~15% B、1.1~9.5 min,15%~75% B、9.5~9.6min,75%~95% B、9.6~11.5 min,95% B、11.5~11.6 min,95%~5% B、11.5~11.6 min,5% B、流速:0.2 mL/min;柱温:30 ℃;进样量:2 μL。

(2)质谱条件

采用电喷雾离子源,正离子扫描,多反应监测(MRM);雾化气:N₂(≥99.9%);碰撞气:Ar(≥99.99%);雾化温度:300 ℃;离子传输管温度:350 ℃;毛细管电压:3.5 kV;鞘气流速:5 L/min;辅助气流速:8 L/min。各目标抗生素保留时间、离子对、碰撞能量、传输电压等质谱条件见表 1 所示。

表 1 6 种目标抗生素保留时间及质谱参数

序号	抗生素	分子式	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	碰撞能量/eV
1	盐酸土霉素(Oxytetracycline hydrochloride,CAS:2058-46-0)	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉ ·HCl	4.18	461.2	426.2*	17
					443.2	10
2	盐酸四环素(Tetracycline hydrochloride,CAS:64-75-5)	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ ·HCl	4.31	445.2	410.2*	18
					427.2	10
3	磺胺嘧啶(Sulfadiazinee,CAS:68-35-9)	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	2.58	251.3	65.1	38
					156.0*	14
4	磺胺甲嘧啶(Sulfamerazinee,CAS:127-79-7)	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	3.82	265.1	110.1	23
					172.0*	16
5	氧氟沙星(Ofloxacin, CAS: 82419-36-1)	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	4.21	362.2	261.0	26
					318.2*	18
6	诺氟沙星(Norfloxacin, CAS:70458-96-7)	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	4.20	320.2	231.1	38
					302.1*	19

注: * 表示为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

配制 6 种目标抗生素混合标准溶液,以在线流动注射方式进样,分别采用正负离子扫描模式进行检测,发现在正离子模式下进行检测时 $[M+H]^+$ 峰响应强度大且稳定.给予母离子不同碰撞能量,对子离子进行优化,根据响应强度选择定量和定性离子^[15].优化后的质谱参数见表 1.

2.2 流动相的选择

配制适当浓度 6 种目标抗生素混合标准溶液,分别考察 0.1%甲酸水-0.1%甲酸乙腈、含 0.1%甲酸的 10 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸乙腈和水-乙腈 3 种流动相体系对 6 种目标抗生素的分离效果及质谱响应情况.结果表明,在正离子模式下,采用含 0.1%甲酸的 10 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸乙腈作为流动相,峰型良好,保留时间稳定,质谱相应强度较另两种流动相体系大.因此,选择含 0.1%甲酸的 10 mmol/L 甲酸铵-0.1%甲酸乙腈作为流动相,在该条件下,6 种目标抗生素提取离子流图见图 1 所示.

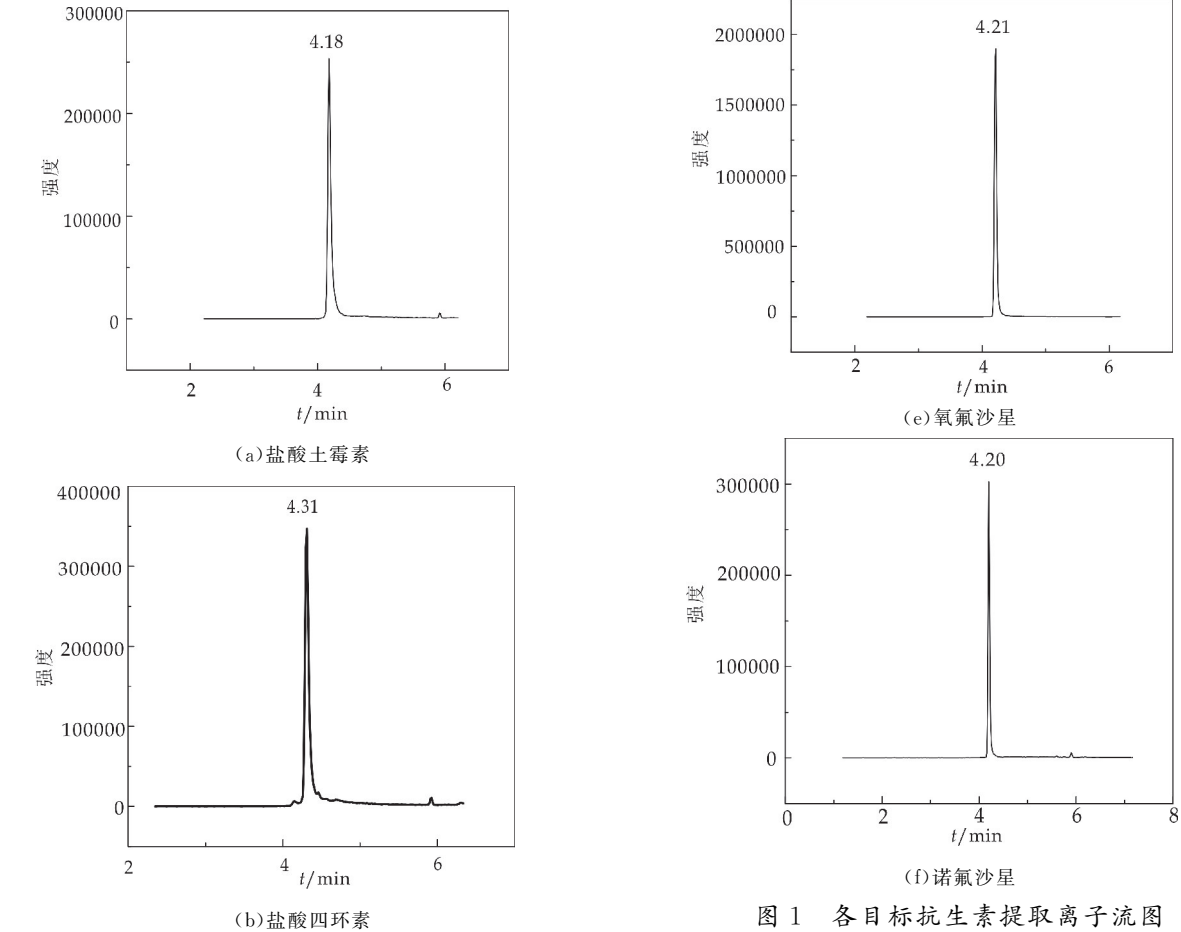


图 1 各目标抗生素提取离子流图

2.3 方法学评价

2.3.1 线性相关性、检测下限和定量下限

取“1.2”节中系列浓度混合标准品工作液,按“1.3.3”节中规定的色谱条件进行测定,以各抗生素标准品质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘

制标准曲线,计算回归方程,确定相关系数(R^2),以信噪比 $S/N \geq 3$ 和 $S/N \geq 10$ 确定检测下限(LOD)和定量下限(LOQ),结果见表 2 所示.从表 2 可以看出,6 种目标抗生素在各自线性范围内线性关系良好, R^2 在 0.995 9~0.999 4 之间.

表 2 6 种目标抗生素线性范围、回归方程、相关系数及检测下限、定量下限

抗生素	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数 R^2	检测下限 /(mg/kg)	定量下限 /(mg/kg)
盐酸土霉素 (Oxytetracycline hydrochloride)	49.38~1 975	$y=2\ 168.5x-173\ 306$	0.997 7	0.029	0.098
盐酸四环素 (Tetracycline hydrochloride)	99.60~1 992	$y=3\ 803.6x-495\ 506$	0.997 5	0.027	0.091
磺胺嘧啶 (Sulfadiazine)	4.96~198.4	$y=12\ 490x-21\ 414$	0.999 4	0.023	0.078
磺胺甲噁啶 (Sulfamethazine)	4.99~199.4	$y=26\ 691x-51\ 843$	0.999 3	0.019	0.062
氧氟沙星 (Ofloxacin)	4.79~191.4	$y=68\ 293x-521\ 501$	0.995 9	0.004	0.015
诺氟沙星 (Norfloxacin)	9.97~99.7	$y=3\ 973.4x-38\ 201$	0.996 9	0.056	0.185

2.3.2 精密度试验

连续进样 6 次,分别记录峰面积和保留时间,计算盐酸土霉素、盐酸四环素、磺胺嘧啶、磺胺甲噁

啶、氧氟沙星、诺氟沙星保留时间和峰面积的 RSD ($n=6$),结果见表 3 所示,精密度良好,符合测定要求.

表 3 精密度试验

抗生素	保留时间(Retention time) RSD/%	峰面积(Peak area) RSD/%
盐酸土霉素 (Oxytetracycline hydrochloride)	0.0	2.2
盐酸四环素 (Tetracycline hydrochloride)	0.1	1.6
磺胺嘧啶 (Sulfadiazine)	0.3	1.2
磺胺甲噁啶 (Sulfamethazine)	0.3	1.5
诺氟沙星 (Ofloxacin)	0.1	5.7
氧氟沙星 (Norfloxacin)	0.1	1.2

2.3.3 回收率和精密度

精密称取空白猪粪样品,分别在各抗生素低、中、高三个水平下进行加样回收实验,按“1.3.2”节中要求进行处理后进行测定,计算各目标抗生素回

收率和 RSD,结果见表 4 所示.6 种目标抗生素平均回收率在 69.7%~119.2%,相对偏差为 0.7%~10.0% ($n=6$),说明方法回收率和精密度良好,能满足猪粪中抗生素残留的测定要求.

表 4 6 种目标抗生素回收率和精密度

抗生素	加标量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
盐酸土霉素 (Oxytetracycline hydrochloride)	低(50)	78.9	7.6
	中(200)	85.9	1.8
	高(2000)	110.4	1.5
盐酸四环素 (Tetracycline hydrochloride)	低(50)	75.5	10.0
	中(200)	92.4	2.1
	高(2000)	119.2	2.0
磺胺嘧啶 (Sulfadiazine)	低(5)	70.1	4.9
	中(20)	70.3	2.4
	高(200)	76.3	0.9
磺胺甲噁啶 (Sulfamethazine)	低(5)	90.3	4.1
	中(20)	69.9	0.7
	高(200)	75.0	1.1
诺氟沙星 (Ofloxacin)	低(5)	69.7	7.7
	中(20)	71.6	5.7
	高(200)	92.4	2.1
氧氟沙星 (Norfloxacin)	低(5)	73.4	8.7
	中(20)	82.4	7.2
	高(200)	81.7	1.8

2.3.4 重复性试验

精密称取猪粪抗生素阳性样品 6 份,按“1.3.2”节中规定的方法处理,得供试品溶液,测定条件依“1.3.3”节中规定,检出盐酸土霉素 490.33 $\text{mg} \cdot$

kg^{-1} (RSD=3.47%),盐酸四环素 611.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (RSD=3.45%),磺胺嘧啶 221.70 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (RSD=7.24%),磺胺甲噁啶 227.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (RSD=6.35%),氧氟沙星 192.14 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

(RSD = 3.81%), 诺氟沙星 160.85 mg · kg⁻¹ (RSD=6.24%), 结果表明该方法重复性良好。

2.4 实际样品测定

在西安周边 8 个生猪养殖场采集猪粪样本, 采集好的样本保存于加冰袋的泡沫盒中, 并于 4 h 内储存于 -20 ℃ 冰箱, 采用本实验所建立的方法进行分析。结果表明, 盐酸土霉素和盐酸四环素检出率均为 100%, 磺胺嘧啶检出率为 62.5%, 氧氟沙星检出率为 37.5%, 诺氟沙星检出率为 12.5%, 磺胺甲噁唑未检出。其中, 以猪粪干基计, 残留抗生素含量较高为盐酸四环素和盐酸土霉素, 含量范围分别为 67.82~719.74 mg · kg⁻¹ 和 17.48~552.74 mg · kg⁻¹。

从结果可以发现, 目标抗生素在采集的猪粪样本中检出率较高, 且残留量也较大。畜禽粪便的随意排放易导致残留的抗生素对水体和环境的污染, 并最终通过食物链进入人体内, 对人类健康造成危害。此外, 积累在环境中的抗生素作用于微生物, 极易导致环境中耐药细菌和抗性基因的产生, 从而对整个生态环境带来风险。因此, 积极开展畜禽粪便中残留抗生素的监测和治理具有非常重要的意义。

3 结论

QuEChERS 技术是基于分散固相萃取建立起来的一种样品前处理技术, 具有萃取净化步骤简单, 检测范围广, 回收率高, 分析速度快, 溶剂使用量少等优点^[16,17]。近年来在农产品及食品加工品检测等方面应用广泛, 并逐步扩大到环境、纺织等行业。本实验针对畜禽粪便中残留的常见 3 类(喹诺酮类、磺胺类、四环素类) 6 种抗生素, 采用 QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 法对其进行定性和定量分析。

结果表明, 新鲜猪粪样品经冷冻干燥, 乙腈提取, Cleanert LipoNo 管净化, 然后采用 UPLC-MS/MS 检测, 该方法较 HLB 固相萃取柱净化前处理方法简单, 分析速度快, 准确度和精密度均良好, 可用于畜禽粪便中常见抗生素残留的分析检测。此外, 本方法在净化过程中所用 Cleanert LipoNo 为大颗粒填料, 无需离心, 从而进一步简化了前处理操作^[18], 适合大量样品的处理, 具有较好的发展前景。

参考文献

[1] 勾长龙, 王雨琼, 张喜庆, 等. 高温堆肥对猪粪中四环素类抗生素及抗性基因的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1 454-1 460.

[2] 林 辉, 汪建妹, 孙万春, 等. 磺胺抗性消长与堆肥进程的交互特征[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1 993-2 002.

[3] 王 丽, 钟冬莲, 陈光才, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽粪便中的残留抗生素[J]. 色谱, 2013, 31(10): 1 010-1 015.

[4] 张 猛, 胡 翔. SPE-HPLC 法测定城市污水中 8 种四环素类抗生素[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(7): 141-144.

[5] V Gaudin, C Hedou, A Rault, et al. Comparative study of three screening tests, two microbiological tube tests, and a multi-sulphonamide ELISA kit for the detection of antimicrobial and sulphonamide residues in eggs[J]. Food Additives & Contaminants, 2009, 26(4): 427-440.

[6] 李 然, 林泽佳, 杨金易, 等. 酶联免疫法检测动物组织及尿液中氟苯尼考与甲砒霉素的残留[J]. 分析化学, 2018, 46(8): 1 321-1 328.

[7] Airong Zhu, Rulin Huo, Wei Zhou, et al. Establishment of colloidal gold immunochromatography strip for detection of florfenicol residues[J]. Current Pharmaceutical Analysis, 2014, 10(4): 263-270.

[8] 江新泽, 常 兴, 李原婷, 等. 传感器在抗生素检测中的研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2 491-2 500.

[9] Byeongju Kim, Donghyun Lim, Hye Jun Jin, et al. Family-selective detection of antibiotics using antibody-functionalized carbon nanotube sensors[J]. Sensors and Actuators B Chemicals, 2012, 166-167: 193-199.

[10] 李周敏, 许丹科. 可视化蛋白芯片检测牛奶中庆大霉素的方法研究[J]. 分析科学学报, 2014, 30(5): 687-691.

[11] 李爱梅, 黄 茁, 卢文平, 等. 毛细管电泳法测定水体中四环素类抗生素的基质效应及场放大进样技术的应用[J]. 色谱, 2014, 32(8): 897-903.

[12] 贾 玮, 黄峻榕, 凌 云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 290 种农药残留组分[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 9-22.

[13] 胡胜杰, 李 优, 周 莹, 等. QuEChERS 法结合液相色谱-串联质谱测定保健食品中 50 种非食用添加剂[J]. 色谱, 2019, 37(7): 701-711.

[14] 孟明辉, 贺泽英, 徐亚平, 等. QuEChERS 方法结合高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 20 种抗生素[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1 672-1 679.

[15] 李 卓, 张亚锋, 孙 晓, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定抗疲劳类保健食品及补肾壮阳类中成药中 15 种添加药物[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(6): 1 127-1 133.

[16] 倪建秀, 陈 涛, 陈桂芳. QuEChERS 方法在食用农产品农兽药残留检测中的应用进展[J]. 现代农药, 2016, 15(5): 5-11.

[17] Satyajeet Rai, Abhishek Kumar Singh, Anshuman Srivastava, et al. Comparative evaluation of QuEChERS method coupled to DLLME extraction for the analysis of multiresidue pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Anal. Methods, 2016, 9(9): 2 656-2 669.

[18] 刘新辉, 马小岭, 季秋红. 超高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中的 β -受体激动剂类和喹诺酮类物质[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2020, 17(2): 55-66.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0058-06

基于数据挖掘的肉桂临床应用及相关分析

陈誉丹, 冯莉婷, 周 蓓*

(广西中医药大学 药学院, 广西 南宁 530200)

摘 要:为探讨肉桂临床应用特点及配伍规律,本研究收集《中国现代名中医医案精华 1~6 册》中在首诊或复诊中首次使用肉桂的医案,录入 EXCEL,建立数据库,采用 SPSS Statistics 23.0 对数据进行用药频次分析、因子分析及聚类分析,并采用 SPSS Modelr 14.1 进行关联规则分析.符合标准的医案共 222 例,其中有 55.41% 的医案使用肉桂的剂量在药典规定范围(1~5 g)内.频次分析得到肉桂倾向于与补虚药、其他温里药和利水渗湿药配伍使用,善于治疗肾系病类.关联规则分析得到含肉桂的核心组合 15 个;高频药物因子分析提取得到 10 个公因子;聚类分析得到 7 个分类.本研究通过分析现代医案中含有肉桂的方剂,加深了对肉桂临床应用规律的认识,反映出肉桂的应用特点和配伍规律,为其今后在临床更好地运用提供依据.

关键词:肉桂;数据挖掘;应用特点;配伍规律

中图分类号:R287 **文献标志码:**A

Clinical application and related analysis of *Cinnamomum cassia* Presl based on data mining

CHEN Yu-dan, FENG Li-ting, ZHOU Bei*

(Faculty of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nan Ning 530200, China)

Abstract:To explore the clinical application characteristics and compatibility law of *Cinnamomum cassia* Presl. Collect the medical records of using *Cinnamomum cassia* Presl in the first diagnosis or the first use in return visit inspection in the "Chinese modern Chinese medicine doctor case essence (one to six)". The medical records was entered into Excel table, and the database was established. SPSS Statistics 23.0 was used to analyze the frequency of drug use, factor analysis and cluster analysis. SPSS Modelr 14.1 was used to analyze association rules. A total of 222 cases met the standard, and 55.41% of cases used *Cinnamomum cassia* Presl in the range of 1~5 g specified in Pharmacopoeia of People's Republic of China(2015). Frequency analysis showed that *Cinnamomum cassia* Presl tends to be used in combination with the other drugs, such as tonifying deficiency, other warming drugs and damp-clearing drugs, and was good at treating kidney diseases. Fifteen core combinations containing *Cinnamomum cassia* Presl were obtained by association rule analysis. Ten common factors were extracted by high frequency drug factor analysis. Seven classifications are obtained by cluster analysis. The research deepened the understanding of *Cinnamomum cassia* Presl's clinical medication law through analysis the prescriptions from modern medical medical cases. Re-

* 收稿日期:2020-03-14

基金项目:广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2019KY0354);广西中医药大学研究生教育创新计划项目(YCSY2018012)

作者简介:陈誉丹(1994—),女,广西柳州人,在读硕士研究生,研究方向:中药及药膳药效实验与应用

通讯作者:周 蓓(1981—),女,湖南永州人,副教授,硕士生导师,研究方向:中药药效及药理,63637131@qq.com

flected the clinical application characteristics and compatibility law of *Cinnamomum cassia* Presl, and provided the basis for its better clinical application in the future.

Key words: *Cinnamomum cassia* Presl; data mining; application characteristics; compatibility law

0 引言

肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮^[1],自《唐本草》开始用“肉桂”一名,又名牡桂、官桂、桂通等,现多产于广西、广东^[2].其中广西肉桂种植面积和产量占全国的 50% 以上,是肉桂最大的产区^[3].据药典记载,其性大热,味辛、甘,归肾、脾、心、肝经,具有补火助阳,引火归元,散寒止痛,温通经脉的功效,临床上用量为 1~5 g^[1].肉桂为药食两用之品,现代研究证明,挥发油类成分是肉桂的特征性化学成分,此外还含有萜类、多酚类、糖苷类等化学成分,具有抗肿瘤、抗菌、抗炎、解热镇痛等药理作用^[4-6].临床上肉桂用药配伍较为灵活,可治疗多种疾病.为了加深对肉桂临床用药规律的认识,本研究采用数据挖掘方法,以期望从医案中探寻肉桂的用量使用规律、配伍关联、应用特点,为其今后在临床更好地运用提供依据.

1 材料与方法

1.1 数据来源

数据挖掘部分涉及的医案取自《中国现代名中医医案精华 1~6 册》^[7,8].

1.2 纳入标准

选择在首诊或复诊中首次使用肉桂,并明确给出主要方药成分、明确给出肉桂用量的医案,共 222 例.

1.3 数据整理

将所选医案 222 例,建立 EXCEL 数据库,将肉桂的使用剂量、主治疾病、配伍中药、分类等相关数据全部录入,对数据进行规范整理.药物剂量换算按照高等医学院校中医教材《方剂学》在“古今药量考证”一节中的说法:汉代“一两约合现代的 9 g (三钱)”.

参照《中药大辞典》^[9]将异名同源、炮制不同但药效相同的药材名字进行统一,例如枸杞、枸杞子、甘枸杞、甘杞子、灵枸杞统称为枸杞子,小白附子、黑附子、炮附子、制附子、川附子、熟附子统称为附子等.将中药名称是两个或两个以上的中药合并起来的简称进行拆分,例如乳没拆分为乳香、没药,苍白术拆分为苍术、白术等.此外,对医案中记载的存在错别字的中药名称进行规范,例如肉从蓉规范为

肉苁蓉,青篙规范为青蒿等^[10].并参照《中药学》^[11]将医案中出现的中药(除肉桂)进行功效分类.

参照《中华人民共和国国家标准-中医病证分类与代码》将每个医案的主治疾病进行归类,例如血枯闭经、痛经等归为月经病类,遗尿、尿闭、水肿、癃闭等归为肾系病类,胃脘痛、腹痛等归为脾系病类等.

1.4 统计学方法

将纳入的病案及涉及的中药组方输入 Excel 2016 工作表,对疾病及中药进行分类.判断数据是否属于正态分布,正态分布者按 $\bar{x} \pm 1.96 s$ 计算,非正态分布者按百分位数法估计 95% 的正常参考值范围^[12];采用 SPSS Statistics 23.0 对数据进行用药频次分析、因子分析及聚类分析;采用 SPSS Modelr 14.1 进行 Apriori 建模关联规则分析,网络化可视分析展示.

2 结果与讨论

2.1 肉桂临床使用剂量的分析结果

在本研究的医案中,肉桂的最大使用剂量为 30 g,最小使用剂量为 0.3 g,平均剂量为 4.92 g.肉桂的使用剂量绝大部分集中在 0.3~15 g 范围内,不属于正态分布,因此采用百分位数法确定肉桂剂量的正常值范围,95% 可信度下的正常值范围双侧为 P2.5~P97.5,经计算,肉桂用量的参考范围为 1~15 g.其分布见图 1.

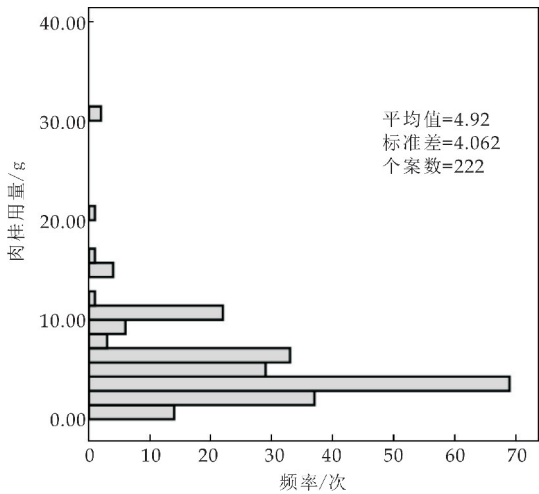


图 1 肉桂使用剂量频数分布直方图

肉桂首载于《神农本草经》,用药历史悠久,是常用的温里药.药典规定的剂量为 1~5 g.在本研究中,有 55.41%的医案使用肉桂的剂量在药典规定范围内,但仍有部分医案使用剂量超过规定范围,且最大使用剂量达到了 30 g.经统计,95%可信度下的正常值范围为 1~15 g,与药典规定范围相比要大.吉红玉等^[13]也从古籍及现代医家临床应用肉桂的经验中分析得出其临床使用剂量大多在 1~75 g 的范围.用药量的大小直接影响着药物疗效,现在临床上存在中药用量增大的趋势.究其原因,其一,临床需要,如补火助阳用于治疗沉寒痼冷之疾时用量最大,常用量为 10~30 g,最大量可用至 75 g;而散寒止痛多用于治疗阳虚寒凝之痛经、腹痛,常用量为 3~12 g^[13].其二,一般药典中规定的用药量都是按以前的野生药物而定,但由于多年来不注意保护用药资源,野生资源已日渐匮乏,现在使用的几乎都是人工种植和养殖的药物,而这些药材又存在质量低下和不稳定等多方面的不足,因此有效成分比野生药物有所下降^[14,15].建议可适当增大药典中肉桂的使用剂量范围,但要注意其使用禁忌,避免发生中毒反应.

2.2 含肉桂方剂临床治疗疾病分布分析

使用肉桂进行治疗的疾病共有 28 类,频数≥10 次的有 9 类,前 3 个类别依次为肾系病类、脾系病类和心系病类,即肉桂倾向于治疗肾系病类、脾系病类和心系病类疾病.具体结果见表 1.

表 1 治疗疾病频数分布(频数≥10 次)

疾病类别	频数/次	疾病类别	频数/次
肾系病类	45	月经病类	12
脾系病类	28	儿科杂病类	11
心系病类	20	内科其他病类	11
肝系病类	16	疮疡病类	10
妇科其他病类	13		

通过频数统计发现,在使用肉桂进行治疗的 28 类疾病中,肉桂倾向于治疗肾系病类.中医认为肾为先天之本,藏精气,主生殖与生长发育,主骨、生髓、化血,调节机体代谢^[16].肾阴、肾阳是中医所指肾的物质及功能的运用和体现^[17].肾阳虚证是中医临床常见的证型,也是诸多疾病的基本证型,其表现为人体生长、发育和生殖机能障碍,精神萎靡,肢冷畏寒,腰膝酸冷,水液代谢失常等^[18,19].肉桂补火助阳,以治肾阳虚衰为古今医家所应用^[20].

2.3 肉桂配伍规律分析

2.3.1 单味中药应用频数分析

除肉桂外,医案共含中药 310 种,累积频数 2 170

次.频数≥10 次的有 55 种,累积频数 1 537 次,前 5 位分别是茯苓、附子、甘草、当归、白术.具体结果见表 2.

表 2 单味中药频数分布(频数≥10 次)

药名	频数/次	药名	频数/次
茯苓	104	吴茱萸	17
附子	86	茴香	17
甘草	80	麦冬	17
当归	71	砂仁	17
白术	70	赤芍	17
熟地黄	67	大枣	17
黄芪	57	生姜	16
干姜	57	木香	16
白芍	51	细辛	15
党参	50	香附	15
泽泻	41	猪苓	14
山药	36	远志	14
山茱萸	35	柴胡	14
陈皮	34	苍术	13
牡丹皮	31	石菖蒲	13
牛膝	29	延胡索	12
半夏	28	麻黄	12
黄柏	26	知母	12
生地黄	24	牡蛎	12
巴戟天	24	丹参	11
车前子	24	人参	11
黄连	24	石斛	10
枸杞子	23	乌药	10
肉苁蓉	23	薏苡仁	10
川芎	22	紫石英	10
菟丝子	21	厚朴	10
五味子	20	杜仲	10
淫羊藿	17		

2.3.2 中药功效类别应用频数分析

由结果可知,310 味中药来自 20 种不同的功效分类,频数较高的前 3 个类别为补益药、温里药和利水渗湿药,即肉桂倾向于与补虚药、其他温里药和利水渗湿药配伍使用.具体结果见表 3.

表 3 功效类别频数分布

类别	频数/次	类别	频数/次
补益药	207	安神药	37
温里药	130	平肝息风药	27
利水渗湿药	124	祛风湿药	27
清热药	111	止血药	26
解表药	84	消食药	15
活血化瘀药	84	开窍药	13
化湿药	79	泻下药	8
理气药	77	驱虫药	5
收涩药	70	解毒杀虫燥湿止痒药	2
化痰止咳平喘药	53	涌吐药	1

2.4 高频中药因子分析

因子分析是将具有相同本质的变量归入一个因子,并对各变量之间的关系进行总结分类^[23].对上述高频中药(用药频次 ≥ 20 次)进行因子分析,经 SPSS Statistics 23.0 统计分析得 Kaiser-Meyer-Olkin 统计量为 0.706, Bartlett 的球形度检验 P 值 $=0.000$,说明本次数据符合因子分析的条件,可进行因子分析.在主成分分析法中,有 10 个初始特征值 >1 的成分,因子累计贡献率 61.571%.将中药归入其贡献值最高的公因子内,提取 10 个公因子,并对其进行功效分类.由结果可知因子分析结果与关联分析结果基本一致.具体结果见表 6 及图 4.

表 6 高频中药因子分析

公因子	因子贡献率/%	因子分析中药组合	功效类别
F1	14.058	山茱萸、熟地黄、 山药、泽泻、牡丹皮	收涩药、补益药、利水 渗湿药、清热药
F2	8.059	黄芪、当归、党参	补益药
F3	7.257	肉苁蓉、巴戟天、 菟丝子	补益药
F4	6.587	茯苓、白术	利水渗湿药、补益药
F5	5.43	五味子	收涩药
F6	4.715	干姜、附子	温里药
F7	4.313	陈皮、神曲	理气药、消食药
F8	3.949	黄连	清热药
F9	3.667	牛膝	活血化瘀药
F10	3.536	肉桂	温里药

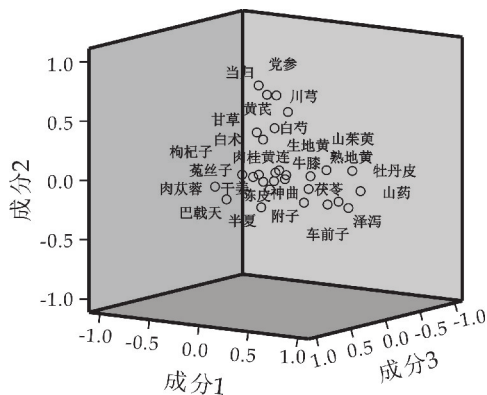


图4 高频中药(频数 ≥ 20)因子分析成分图

2.5 高频中药聚类分析

采用 SPSS Statistics 23.0 对用药频次 ≥ 20 次的中药进行聚类分析,采用组间连接的聚类分析方法,共得到 7 类。类 1:山茱萸、山药、泽泻、牡丹皮、熟地黄、车前子、牛膝;类 2:巴戟天、肉苁蓉、菟丝子、枸杞子、生地黄、五味子;类 3:干姜、附子、肉桂;类 4:陈皮、神曲;类 5:茯苓、白术、半夏;类 6:白芍、甘草、黄芪、党参、当归、川芎;类 7:黄连、黄

柏, 具体结果见图 5.

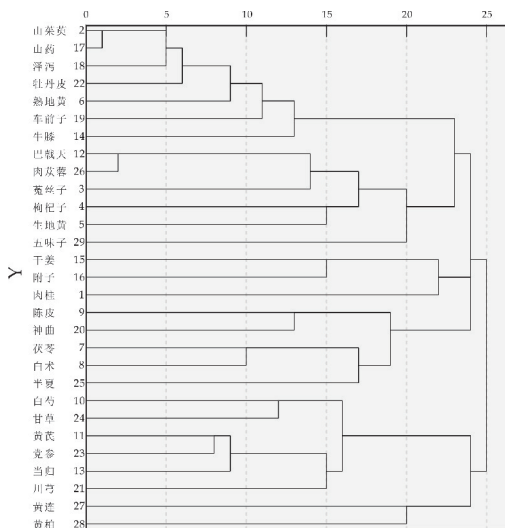


图 5 高频中药(频数 ≥ 20)聚类分析图

聚类分析可以挖掘出常用药对,为设计新方提供思路^[24]。聚类分析结果如下:

类1药物主要为六味地黄丸的药物组成,可滋阴补肾,用于肾阴亏损,腰膝酸软,头晕耳鸣,骨蒸潮热等。牛膝可引药下行,车前子能补中寓泻,补而不膩。

类2的巴戟天、肉苁蓉及菟丝子可补阳,枸杞子、生地黄、五味子可滋阴.阴阳互根,因此当其中一方虚损到一定程度必然会导致另一方的不足,出现阴损及阳或阳损及阴的情况,以致最后形成阴阳两虚的实证,需要补阴药与补阳药同用^[25].

类3的干姜、附子、肉桂均为温里药,味辛性热,辛能散,性热祛寒,能够驱散在里寒邪,振奋阳气,均具有补火助阳、散寒止痛的功效。

类4含有理气药陈皮、消食药神曲,二者味辛性温,作用温和,对于食积气滞者。

类5 茯苓利水渗湿、健脾，白术补气健脾、燥湿利水，半夏燥湿化痰，三者均入脾经，可用于治疗脾虚湿盛导致的痰饮、水肿、小便不利等。

类6以补气药为主,辅以补血活血药.甘草补中益气、调和诸药,黄芪、党参均能益气生血,当归补血活血,白芍养血敛阴常用于气血两亏证。

类7为具有清热燥湿和泻火解毒功效的黄连、黄柏。黄连善清中焦湿热,黄柏善清下焦湿热,二者合用治疗热湿合邪的病症。

本研究筛选出的有效医案共 222 例,样本数量相对较小,因此获得的剂量分布、关联中药等可能会存在不全面的情况。

3 结论

通过数据挖掘对肉桂临床应用特点及相关分析得知,肉桂倾向于与补益药、其他温里药和利水渗湿药配伍使用,善于治疗肾系病类,用药剂量大都控制在药典规定范围内,部分超剂量.因此,在临床运用肉桂应根据实际情况灵活变通,加强与补益、温里、利湿类中药联合应用,更好发挥疗效.

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:136.

[2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,2004:139.

[3] 朱振玲,张 敏,王梦月,等. 广西不同产地肉桂药材质量评价[J]. 山西医科大学学报,2019,50(4):473-479.

[4] 李 艳,苗明三. 肉桂的化学、药理及应用特点[J]. 中医学报,2015,30(9):1 335-1 337.

[5] Priyanga Ranasinghe,Shehani Pigera,GA Sirimal Premakumara, et al. Medicinal properties of ‘true’ cinnamon (Cinnamomum zeylanicum): A systematic review[J]. BioMed Central,2013,13(1):275.

[6] N G Vasconcelos, J Croda, S Simionatto. Antibacterial mechanisms of cinnamon and its constituents: A review [J]. Elsevier Ltd,2018,120:198-203.

[7] 董建华. 中国现代名中医医案精华(1~3 册)[M]. 北京:北京出版社,1990.

[8] 董建华,王永炎. 中国现代名中医医案精华(4~6 册)[M]. 北京:北京出版社,2002.

[9] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006.

[10] 宋亚南,邓艳芳,屈 乐,等.《丹溪心法》用药规律数据挖

掘分析[J]. 中医杂志,2015,56(9):796-800.

[11] 钟赣生. 中药学[M]. 4 版. 北京:中国中医药出版社,2016.

[12] 陈仁波,张明明,张志强,等. 基于数据挖掘的黄芪临床用量及相关应用分析[J]. 环球中医药,2011,4(6):438-441.

[13] 吉红玉,曾方兴,朱瑞雪,等. 肉桂临床应用及其用量[J]. 吉林中医药,2019,39(3):317-320.

[14] 张有新. 中药剂量与疗效的关系[J]. 华北煤炭医学院学报,2007,9(4):537-538.

[15] 陈秀华,魏胜利,王文全. 种质资源与中药材质量[J]. 中药研究与信息,2003,5(4):11-14.

[16] 郭霞珍. 中医基础理论[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006:55.

[17] 卞廷松,金保方,徐福松,等. 徐福松教授内肾外肾论[J]. 山西中医学院学报,2004,5(1):6-9.

[18] 周 璇,程立红,闵友江. 糖皮质激素受体、盐皮质激素受体对肾虚证下丘脑-垂体-肾上腺轴影响研究概况[J]. 亚太传统医药,2019,15(7):201-204.

[19] 郑幼镭,郭春荣,孙祝美,等. 肾虚证的生物学基础研究进展[J]. 中国中医药科技,2019,26(2):318-319.

[20] 丁 舸,葛小继,胡 珂. 试论肉桂在方剂中的配伍意义[J]. 时珍国医国药,2010,21(2):447-448.

[21] 费万全,杨西茹,陈启平,等. 浅谈姜、桂、附的临床应用[J]. 现代中医药,2002(3):48-49.

[22] 刘万年,徐 慧. 浅谈附子的配伍[J]. 临床医药文献电子杂志,2018,5(46):40,49.

[23] 刘田园,白 明,刘保松,等. 基于临床应用的附子配伍规律分析[J]. 中医学报,2019,34(6):1 343-1 347.

[24] 黄颀慈,马 勇. 中医外治膝骨性关节炎的用药规律探析[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(2):195-199.

[25] 牟 新,庄爱文,马国玲,等. 237 例临床期糖尿病肾病患者中医证候聚类分析[J]. 中华中医药学刊,2016,34(2):332-335.

【责任编辑:蒋亚儒】

（上接第 12 页）

[11] Novotny Thomas E, Hardin Sarah N, Hovda Lynn R, et al. Tobacco and cigarette butt consumption in humans and animals[J]. Tobacco Control,2011,20(1):17-20.

[12] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技,2009(2):5-15.

[13] 刘 敏,杨庆浩,唐 娟,等. 微波加热植物油的红外光谱分析[J]. 真空电子技术,2013(5):10-14,18.

[14] 李珊红,王娅曼,李彩亭,等. 普通醋纤香烟滤嘴内温度及烟碱分布模拟[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2016,43(12):134-139.

[15] 韩 冰,蔡君兰,王 冰,等. 部分国内外卷烟主流烟香气相和粒相中挥发性、半挥发性化合物的分析[J]. 中国烟草学报,2011,17(4):1-7.

[16] 许 永,孔维松,王 晋,等. 超高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的 7 种酚类物质[J]. 安徽农业科学,2018,46(11):157-160.

[17] 王忠华. 醋酸纤维及其应用研究[J]. 乙醛醋酸化工,2018(5):17-25.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2020)04-0064-06

含羟基桥连聚倍半硅氧烷涂层对 Q235 钢片 防腐蚀性能的影响

张 策¹, 刘艳琳², 张万斌¹, 霍登蓉², 刘 晶², 杨冬冬², 张光华²

(1. 陕西科技大学 前沿科学与技术转移研究院 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和 N-(3-三甲氧基硅基乙基)乙二胺(NTMDA)为原料,经过环氧-胺基开环反应生成有机桥连硅烷前驱体 GN,然后采用溶胶-凝胶法在氨水催化下制备硅烷溶胶,最后将其以浸渍-提拉方式制备出了含羟基桥连聚倍半硅氧烷涂层.通过测试极化曲线和电化学阻抗谱等技术探究了不同老化时间对涂层防腐蚀性能的影响.结果表明,老化时间为 4 h 的涂层在低频区的电化学阻抗模值比裸 Q235 钢片高 2.5 个数量级,说明其具有良好的防腐蚀性能;同时,利用反射红外(ATR-IR)对老化时间为 4 h 的涂层的作用机理进行了分析,并用拉拔仪测试了不同老化时间的涂层在 Q235 钢片表面的附着力.结果表明,涂层与 Q235 钢片之间具有化学键作用,且随着老化时间的增大,涂层与基底的附着力先随之增大,后减小,在 4 h 时达到最大值.

关键词:有机桥连聚倍半硅氧烷涂层;溶胶-凝胶法;防腐蚀;浸渍-提拉法

中图分类号:TG174.46

文献标志码:A

Effect of hydroxyl-containing organic-bridged polysilsesquioxane coating on corrosion resistance of Q235 steel sheet

ZHANG Ce¹, LIU Yan-lin², ZHANG Wan-bin¹, HUO Deng-rong²,
LIU Jing², YANG Dong-dong², ZHANG Guang-hua²

(1. Institute of Frontier Science and Technology Transfer, Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The organic bridging silane precursor GN was synthesized by epoxide-propyltrimethoxysilane (GPTMS) and N-(3-trimethoxyethyl) ethylenediamine (NTMDA) through the epoxy-amine-based ring-opening reaction, and then the silane sol was prepared for the catalysis of ammonia by sol-gel method. Finally, the hydroxybridged polyhemisiloxane coating was prepared by impregnation-lift. The effects of different aging time on the corrosion resistance of the coating were investigated by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the electrochemical impedance mode of the coating

* 收稿日期:2020-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(11904220,51803111);陕西省科技厅科技计划项目(2018JQ5089);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-46)

作者简介:张 策(1988—),女,河北辛集人,副教授,博士,研究方向:有机硅防潮防腐蚀性性能

with aging time of 4 h was 2.5 orders of magnitude higher than that of the bare Q235 steel sheet in the low frequency region, indicating that it had good corrosion resistance. The mechanism of GN coating with aging time of 4 h was analyzed by Attenuated Total Reflection Infrared spectroscopy (ATR-IR). The adhesion of different aging time coating on the surface of Q235 steel sheet was tested with a drawing instrument. The experimental results showed that there was a chemical bond between the coating and the Q235 steel sheet. As the aging time increased, the adhesion firstly increased and then decreased, especially reaching the maximum value at 4 h.

Key words: organic-bridged polysilsesquioxane coating; sol-gel; anticorrosion; dip-coating

0 引言

Q235 钢是一种碳素结构钢,具有良好的塑性和韧性,并且价格低廉,故广泛应用于各类建筑工程,其用途多且量大。腐蚀在生活中随处可见,给国民经济带来巨大的经济损失^[1,2]。因此,有关 Q235 钢的防腐蚀研究一直受到广大研究者的关注。传统的金属表面防腐蚀手段,如铬酸盐和磷酸盐钝化处理,使其在金属表面形成一层钝化膜。它的工艺发展成熟,但是会对环境造成污染。所以,研究者们正在寻求一种绿色环保的金属防腐蚀方法。

硅烷偶联剂处理是一种绿色环保、制备简单、耐腐蚀性能优异的防腐蚀处理手段^[3-5],硅烷偶联剂既可以作为预处理剂使用,通过溶胶-凝胶法在金属基材表面制备硅烷预处理层,也可以单独作为金属基材表面的保护层。硅烷偶联剂的通式为 $R'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ 式中 R' 为有机官能团,OR 为与硅原子结合的水解性基团,能够进行水解反应,并生成硅羟基。硅烷通过水解、吸附及缩聚、成膜、加热固化在金属表面形成硅烷膜,硅烷膜对金属表面起到物理屏障作用,从而有效阻止了腐蚀介质渗透到金属表面^[6-8]。

目前,有关硅烷膜的制备、防腐蚀效果及腐蚀机理等已有大量研究。研究表明,硅烷膜在金属表面覆盖的致密程度及与金属表面的吸附程度是影响其腐蚀性能的重要因素^[9,10]。传统的硅烷偶联剂水解后 Si—OH 数量只有 3 个,导致缩聚反应活性位点少,网络孔隙较大,网络不够致密。桥连聚倍半硅氧烷始于 1989 年,是 Shea 和 Loy 等^[11]用溶胶-凝胶法首次合成出了一种具有特殊性能的有机-无机杂化材料。通过有机基团将氧化硅无机组分“桥联(交联)”起来而形成的三维网络结构,有机组分具有很强的可变性^[12]。通过有机组分的结构设计,能对它的物理性质和化学性质进行调整。因此,桥联聚倍半硅氧烷具有很多优良特性,使其在催化、光电防潮、防腐蚀等多种领域均有重要的应用^[13]。有机桥连聚倍半硅氧烷作为前驱体,其前驱体通式为 $(\text{R}_1\text{O})_3\text{Si}-\text{R}_2-\text{Si}$

$(\text{OR}_1)_3$ 式中 R_1 为甲基或乙基, R_2 为功能性有机基团,水解后 Si—OH 数量至少有 6 个,缩聚活性位点增多,与金属表面的结合几率也会增大,网络结构的孔隙减少,网络结构更加致密。

本文尝试采用环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和 N-(3-三甲氧基硅基乙基)乙二胺(NTMDA)为原料,反应生成含羟基桥连聚倍半硅氧烷作为前驱体。采用溶胶-凝胶法,在氨水作催化剂的条件下制备溶胶。利用浸渍-提拉法将溶胶镀在 Q235 钢片表面,然后放入烘箱 120 °C 固化 2 h。重点探究不同老化时间对涂层的防腐蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 实验试剂

环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS, 纯度 97%, Acros); N-(3-三甲氧基硅基乙基)乙二胺(NTMDA), 纯度 97%, 北京伊诺凯科技有限公司; 无水乙醇、氨水、盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 吐温 80(化学纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氯化钠、氢氧化钠、分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; Q235 钢片、磨砂载玻片(50 mm×10 mm×2 mm, 广州标达实验器材有限公司)。

1.1.2 实验仪器

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, VERTEX80, 德国 BRUKER 公司); 浸渍提拉镀膜机(HTDC-300, 上海霍桐实验仪器有限公司); 场发射扫描电子显微镜(SEM, S4800, 日本 Hitachi); 静态视频接触角测量仪(DSA 100, 德国 KRUSS 公司); 电化学工作站(PARSTAT MC, 美国普林斯顿公司), 拉拔仪(FA0020 型, Elcometer 公司)。

1.2 桥连硅烷前驱体 GN 的合成

在放入磁子的带盖样品瓶中依次加入 9 mL GPTMS 和 3 mL NTMDA 共 12 mL, 放入油浴锅中升温至 60 °C, 恒温反应 72 h 得到硅烷前驱体

GN,GN 的合成示意图如图 1 所示.

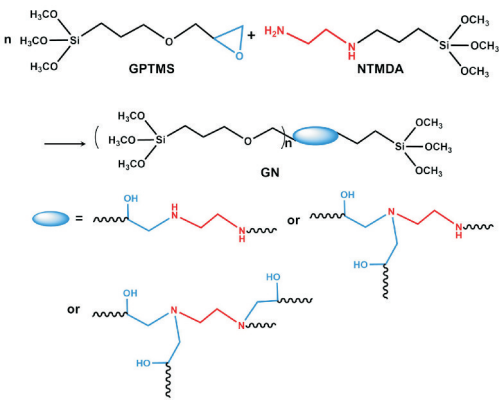


图 1 前驱体 GN 的合成

1.3 测试表征

ATR-IR:采用傅里叶红外光谱仪测试涂层的成键情况;涂层表面形貌:采用场发射扫面电子显微镜进行测试;涂层的浸润性:采用静态视频接触角进行测试;涂层与金属基底的附着力:用拉拔仪进行测试;动电位极化曲线实验:采用电化学工作站,具体的做法为用 3.5 wt%NaCl 溶液作为介质溶液,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片电极作为对电极(铂片面积 1 cm²),镀有不同老化时间涂层的 Q235 钢片作为工作电极.扫描速率为 0.001 V/s;电化学阻抗谱测试实验:具体做法同动化学极化曲线实验.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

对老化时间为 4 h 的溶胶,在室温下用 FT-IR 对其进行测试,所得谱图如图 2 所示.在图 2 中,1 010 cm⁻¹和 1 113 cm⁻¹处出现较强的峰,说明溶胶中存在 Si-OH 基,这是由于 GN 前驱体发生水解反应生成的 Si-OH 基.2 950 cm⁻¹和 2 867 cm⁻¹处出现较强的烷氧基吸收峰,说明溶胶中存在一定量未被水解的烷氧基.

将老化时间为 4 h 的溶胶,用浸渍-提拉镀膜法镀在 Q235 钢片,并在烘箱 120 ℃固化 2 h 后,在室温下用 ATR- IR 附件对其进行测试,所得谱图如图 3 所示.由图 3 可看出,1 026 cm⁻¹和 1 104 cm⁻¹处有相对较强的吸收峰为 Si-OH,表明 Q235 钢片上有涂层的存在.与图 2 相比,图 3 的 OH 峰从 1 010 cm⁻¹位移到 1 026 cm⁻¹,说明硅羟基与 Q235 钢片表面生成了新的化学键.图 3 中 3 120 cm⁻¹和 2 983 cm⁻¹的烷氧基峰明显变弱,说明有更多的烷氧基发生了水解.图 3 中 1 250 cm⁻¹处是 Si-O-Si 吸收峰,但其峰吸收比较弱,这说明硅羟基缩合生成 Si-O-Si 的概率比较小,进一步说明大量硅羟基和 Q235 钢片表面发生了作

用^[14].

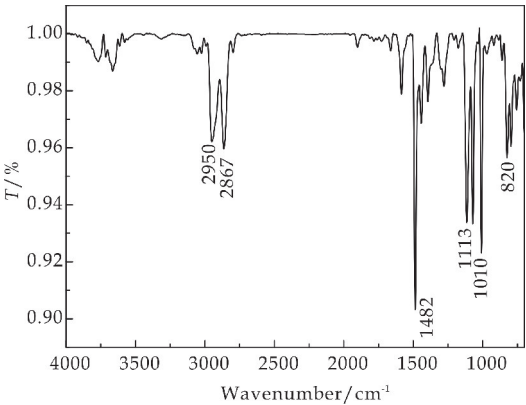


图 2 老化时间 4 h 涂层 FT-IR 谱图

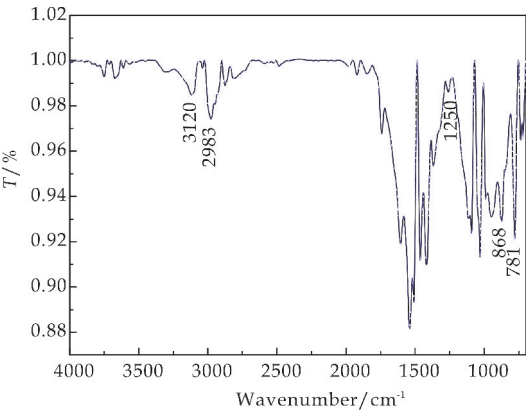


图 3 镀有老化时间 4 h 涂层 ATR-IR 谱图

2.2 动电位极化曲线

图 4 为不同老化时间的硅烷涂层在 3.5 wt% NaCl 溶液中的极化曲线.表 1 为根据 Tafel 外推法对动电位极化曲线拟合出的动力学参数.涂层腐蚀腐蚀电位的大小可以反映出材料发生腐蚀能力的强弱^[15].从图 4 可以看出,随着老化时间的增加,涂层的自腐蚀电位逐渐正移,表明其腐蚀倾向逐渐降低.腐蚀电流密度的降低,表明涂层腐蚀速率也逐渐降低.这点从极化曲线的电化学拟合参数表 1 得到了验证.

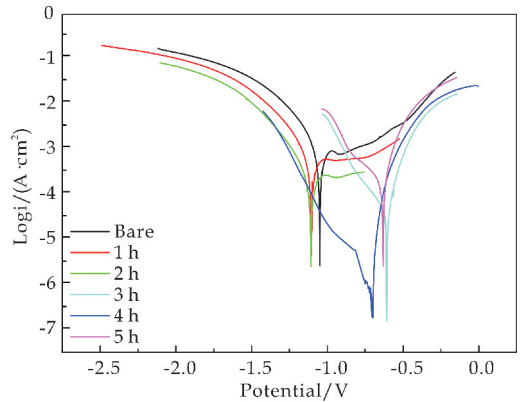


图 4 不同老化时间硅烷涂层在 3.5 wt% NaCl 溶液中的极化曲线

表 1 不同老化时间硅烷涂层的极化电化学参数

	Bare	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
E_{corr}/V	-1.050	-1.104	-1.102	-0.607	-0.453	-0.632
$I_{corr}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-1})$	1.017	0.648	0.588	0.056	0.016	0.642
$R/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$	7.65	4.87	4.42	0.42	0.12	0.48
$\eta/\%$	—	36.28	42.18	94.49	98.43	36.87

表 2 不同老化时间硅烷涂层的 EIS 参数

老化时间/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_a/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/Y(S^{-n} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n
0	4.38	261.20	1.2×10^3	0.85
1	5.76	10 670	1.47×10^{-5}	0.64
2	0.001	26 100	7.89×10^{-6}	0.62
3	9.67	45 070	3.00×10^{-6}	0.68
4	0.67	72 220	1.40×10^{-6}	0.77
5	8.61	1 063	4.51×10^{-4}	0.80

2.3 电化学阻抗谱

奈奎斯特图中电化学阻抗谱的横坐标表示实部的阻抗值,纵坐标表示虚部的阻抗值,可以进一步说明硅烷涂层在腐蚀介质中的渗透情况^[16].图 5 和图 6 分别为不同老化时间的 GN 涂层和裸 Q235 钢片在 3.5 wt% 的 NaCl 溶液中的奈奎斯特图.图 7 是其交流阻抗测试的等效电路图,采用 ZSimpWin 软件对电化学阻抗参数进行拟合,所得结果如表 2 所示.其中, R_s 为溶液电阻、 R_a 代表电荷转移电阻、 Q_{dl} 代表双电层电容、 n 代表弥散因子.

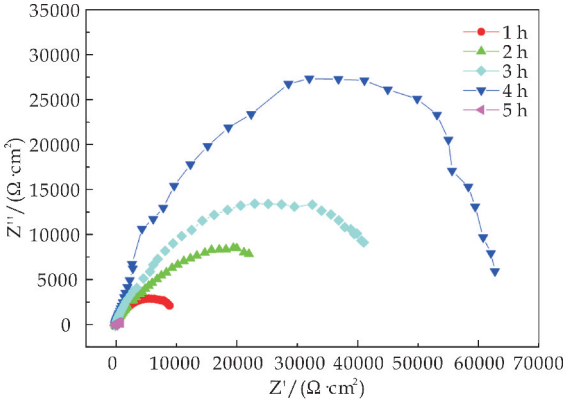


图 5 不同老化时间的涂层的奈奎斯特图

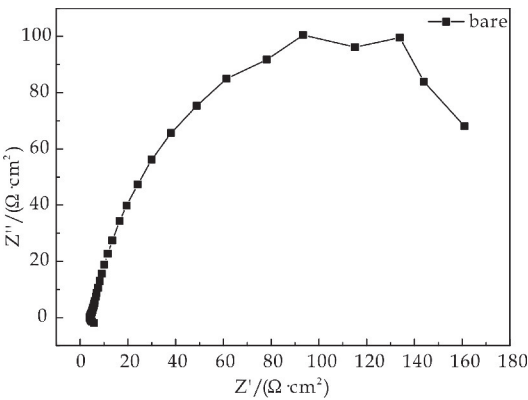


图 6 裸 Q235 钢片的奈奎斯特图

由图 5 可知,随着老化时间的逐渐增大,容抗弧的半径逐渐增大,并在第 4 h 达到最大值.这主要是因为老化时间为 4 h 时,硅氧烷充分水解,溶

胶中有大量 Si—OH,可以充分地 与金属基底发生形成氢键或化学键,涂层与金属基底的附着力达到最大值,使得 GN 涂层在电极工作表面形成了致密的膜层,阻碍了氯离子、水、空气等腐蚀介质的渗透^[17,18].

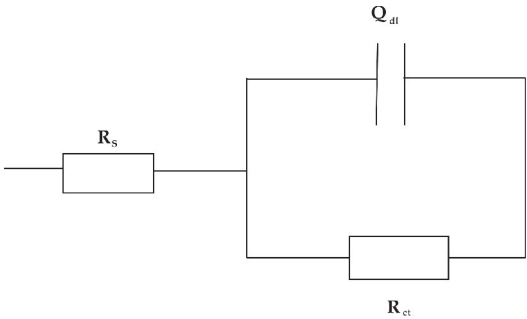


图 7 等效电路图

由表 2 可以得出,随着老化时间的增加电荷转移电阻(R_a)的增加和极化曲线腐蚀速率的降低相一致.容抗弧的直径代表 GN 涂层对 Q235 钢片的防腐性能,直径越大,阻抗越高,防腐性能越好^[19].

低频区的阻抗模值反映了膜层整体的耐腐蚀性能^[20].由图 8 可以看出,老化时间为 4 h 的涂层在低频区的模值比裸钢的模值高近似 2.5 个数量级,说明其具有优异的防腐性能.

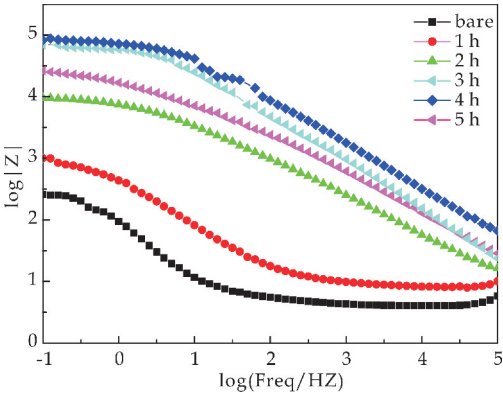


图 8 不同老化时间的波德图

2.4 涂层的浸润性

图 9 是不同老化时间 GN 涂层的接触角.由图

9 可以看出,Q235 裸钢的接触角为 82.39° ,因为不锈钢表面有钝化层,所以接触角相对较高.随着老化时间的增加,其相对于裸钢的接触角逐渐增大.在第 4 h 的接触角达到最大值 108.85° ,说明 GN 涂层表现出很好的疏水性.这是因为随着老化时间的增加,硅烷的水解反应加快, $\text{Si}-\text{OH}$ 增多, $\text{Si}-\text{OH}$ 之间发生脱水缩聚反应形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网状结构,附着在 Q235 钢片表面.

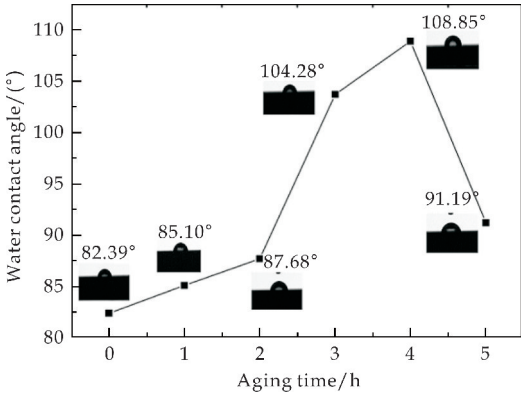


图 9 不同老化时间 GN 涂层的接触角

2.5 热重分析

图 10 为老化时间为 4 h 的 GN 硅烷涂层的热重曲线.由图可以看出,在 120°C ,硅烷的失重率约为 4.23% ,这可能是溶胶中无水乙醇及水解过程中生成水的挥发,在 200°C 时,失重率约为 5.71% .在 350°C 以后硅烷涂层的失重率出现了大幅度的增加,这说明在 $25^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围内该硅烷涂层具有良好的热稳定性.

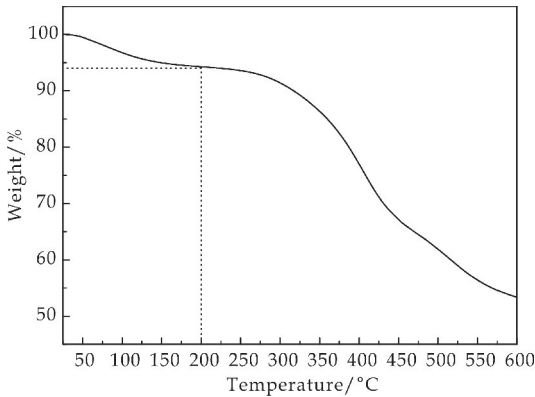


图 10 老化时间 4 h 的 GN 涂层的热重曲线

2.6 不同老化时间 GN 溶胶对附着力的影响

将不同老化时间 GN 溶胶,用浸渍-提拉法镀在 Q235 钢片表面,在 120°C 烘箱固化 2 h 后,用拉拔法测试涂层与 Q235 钢片表面的附着力.由图 11 可以看出,随着老化时间的逐渐增大,GN 溶胶在 Q235 钢片表面的附着力逐渐增大,在老化时间为

4 h 是附着力达到最大值,约为 11.8 MPa ,这可能是因为硅羟基与 Q235 钢片表面以化学键作用的结果,这个结果与红外光谱谱图的结果吻合.

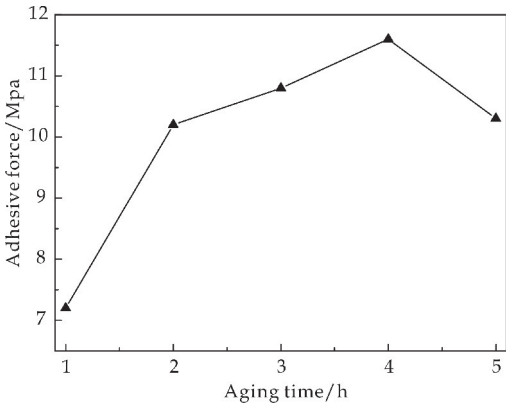
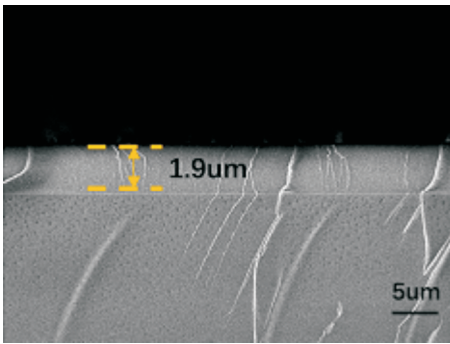


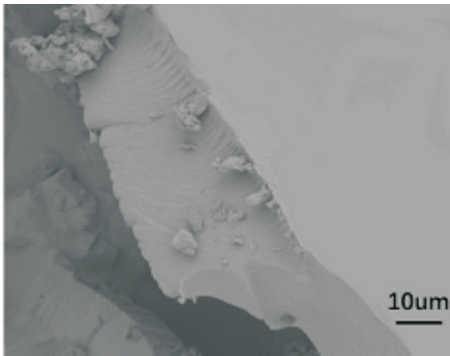
图 11 不同老化时间对附着力的影响

2.7 SEM 分析

涂层的耐蚀性能与其微观结构和涂层厚度有关联,涂层在材料基底分布是否均匀以及其厚度都会直接对其耐蚀性产生影响.图 12 是老化时间为 4 h 的涂层附着在载玻片表面的扫面电镜图.其中,图 12(a)是断面形貌,从图中看出涂层的厚度仅为 $1.9\mu\text{m}$;图 12(b)是涂层的表面形貌,由图可以知,涂层在载玻片上很光滑,说明涂层在载玻片上分布的很均匀,老化时间为 4 h 的溶胶具有良好的成膜性.



(a) 老化 4 h 涂层断面形貌



(b) 老化 4 h 涂层表面形貌

图 12 老化时间 4 h 的 GN 涂层的 SEM 图

3 结论

电化学阻抗实验、静态视频接触角实验均表明,老化时间为 4 h 的涂层的耐蚀性能最优.这主要是因为随着老化时间的增大,在一方面,涂层中 Si-OH 基与金属基底发生反应,生成了化学键,即 Si-O-Me 键,提高了涂层与基底附着力;在另一方面,未与金属基底发生反应的 Si-OH 缩聚成 Si-O-Si,增加了涂层的致密性,使得涂层具有良好的耐蚀性能.

参考文献

[1] 李雪爱,王文军.浅谈金属腐蚀危害与防护[J].化工管理,2013(6):158.
[2] 王彩云.金属腐蚀的危害及防护[J].机械管理开发,2012(5):111-112.
[3] 李天一,朱晓斐.低碳钢表面复合硅烷膜的制备与防腐性能[J].腐蚀与防护,2016,37(9):711-714.
[4] 孙成军,王柱,刘海峰.一种多硅偶联剂的合成及其耐腐蚀性能[J].表面技术,2018,47(2):171-176.
[5] 霍应鹏,刘洪波.新型硅烷偶联剂的合成及其防腐性能初探[J].广州化工,2012,40(10):95-97.
[6] 乔丽英,何聪,谈安强,等.硅烷化处理在镁合金表面防腐蚀中的应用[J].功能材料,2013,44(9):1 217-1 220,1225.
[7] 赵衍涛,刘敬春,赵永武,等.40Cr 钢表面硅烷膜的制备及其耐腐蚀性能[J].材料保护,2016,49(6):9-12,25.
[8] 陈雷,陈国辉,江文辉,等.Si-69 应用于 2024 铝合金表面硅烷化防腐蚀处理的工艺研究[J].表面技术,2012,41(1):79-82.
[9] 张明宗,管从胜,王威强.有机硅烷偶联剂在金属表面预处

理中的应用[J].腐蚀科学与防护技术,2001,13(2):96-100.
[10] 张焱琴,杨丽霞,谢鹏波.硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用研究进展[J].材料保护,2017,50(12):67-73.
[11] Loy D A,Obrey De Friend K A,Wilson K V,et al. Influence of the alkoxide group,solvent,catalyst,and concentration on the gelation and porosity of hexylene-bridged polysilsequioxanes[J].Journal of Non-Crystalline Solids,2013,362(1):82-94.
[12] 关士友,闫薪竹,刘引烽.桥联聚倍半硅氧烷的发展[J].高分子通报,2014,35(12):60-67.
[13] 吕志卿,吴连斌,蒋剑雄,等.桥联聚倍半硅氧烷(BPS)的研究进展[J].材料导报,2010,24(5):72-75.
[14] 谢国先,邱大健,李朝阳,等.氨基硅烷偶联剂对环氧涂层附着力的影响[J].材料保护,2008,41(3):22-24.
[15] 梁峰,刘宏伟,张鉴清,等.沥青涂层下 A3 钢腐蚀的交流阻抗研究[J].材料保护,1992,25(12):9-12.
[16] 刘瑶,卢朝霞,郑萌.木质素磺酸钠对镁合金 AZ91D 的缓蚀作用及其机理研究[J].腐蚀与防护,2019,40(5):359-365.
[17] 刘良,缪磊,汉继程.20 号钢在 HCl-H₂S-H₂O 溶液中的腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2011,32(6):417-421.
[18] 赵卫民,王勇,薛锦,等.超音速火焰喷涂镍基合金层的腐蚀失效过程[J].焊接学报,2005,12(1):41-44.
[19] 侯文鹏,葛子义,赵文元.高氯酸掺杂聚苯胺/环氧涂层对 Q235 碳钢防腐性能的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2013,25(2):121-126.
[20] Zhang Y,Shao Y,Tao Z,et al. The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy[J].Corrosion Science,2011,53(11):3 747-3 755.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 30 页)

[19] 刘佳莉,方芳,史煦涵,等.2 株盐碱地燕麦根际促生菌的筛选及其促生作用研究[J].草业学报,2013,22(2):132-139.
[20] Asghar H N,Zahir Z A,Arshhad M,et al. Screening rhizobacteria for improving the growth,yield and oil content of canola (*Brassica napus* L.)[J].Australian Journal of Agricultural Research,2004,55(2):187-194.
[21] 张芳芳.五唇兰根部内生菌筛选及其促生效应研究[D].海南:海南大学,2015.
[22] Yang L P,Zhu J,Wang P,et al. Effect of Cd on growth,physiological response,Cd subcellular distribution and chemical forms of *Koeleria paniculata* [J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,160:10-18.
[23] Huang J L,Liu Z B,Li S Y,et al. Isolation and engineering of plant growth promoting rhizobacteria *Pseudomonas aeruginosa* for enhanced cadmium bioremediation

[J].The Journal of General and Applied Microbiology,2016,62(5):258-265
[24] 刘仕翔.外源褪黑素对水稻镉毒害的缓解作用[D].武汉:中国地质大学,2017.
[25] 周坤.外源铁、锌对番茄镉累积的影响研究[D].重庆:西南大学,2014.
[26] Wang X,Nie Z,He L,et al. Isolation of As-tolerant bacteria and their potentials of reducing As and Cd accumulation of edible tissues of vegetables in metal (loid)-contaminated soils[J].Science of the Total Environment,2016,579:179-189.
[27] 杨丽,燕传明,贺卓,等.重金属耐性芽孢杆菌的筛选及其对辣椒吸收镉铅的阻控效应[J].农业环境科学学报,2018,37(6):1 086-1 093.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2020)04-0070-04

基于迈克尔加成构筑聚丁二烯三嵌段共聚物

张万斌¹, 罗 杰², 张光华², 王艳蒙², 倪美乐², 杨冬冬², 刘 晶²

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以端羟基聚丁二烯(HTPB)及甲氧基聚乙二醇胺(mPEG-NH₂)为原料,依次通过酰化、迈克尔加成反应制备出了聚乙二醇单甲醚-聚丁二烯-聚乙二醇单甲醚(mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG)三嵌段共聚物.通过红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、碳谱(¹³C-NMR)证明合成产物与设计一致;通过热重分析仪(TGA)对 HTPB、mPEG-NH₂、mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 热性能进行对比,表明 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 具有较好的热稳定性;通过动态光散射粒度分析仪(DLS)及透射电子显微镜(TEM)对 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 组装特性进行了研究,结果表明 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 在水溶液中可形成稳定分布的点状胶束.

关键词:端羟基聚丁二烯;甲氧基聚乙二醇胺;嵌段共聚物;迈克尔加成

中图分类号:TQ314.2

文献标志码:A

Synthesis of polybutadiene based triblock copolymer via Michael addition reaction

ZHANG Wan-bin¹, LUO Jie², ZHANG Guang-hua², WANG Yan-meng²,
NI Mei-le², YANG Dong-dong², LIU Jing²

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG triblock copolymer was synthesized via combination of acylation and Michael addition reaction by using hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) and methoxypolyethylene glycol amine (mPEG-NH₂) as raw materials. The infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), and carbon spectrum (¹³C-NMR) were employed to identify the structure of synthesized product, and the results confirmed that the structure was consistent with the design. The thermal properties of HTPB, mPEG-NH₂ and mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG were compared by thermogravimetric analyzer (TGA) tests, and the results revealed that mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG exhibit good thermal stability. As a novel amphiphilic block copolymer, the assembly behavior of mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG in aqueous solution was also evaluated by Dynamic light scattering particle size analyzer (DLS) and

* 收稿日期:2020-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51803111); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-786)

作者简介:张万斌(1984—),男,山西运城人,副教授,博士,研究方向:功能高分子合成与性能

transmission electron microscopy (TEM). The results suggest that mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG can formed a well-defined dot micelle in aqueous solution.

Key words: hydroxyl-terminated polybutadiene; methoxypolyethylene glycol; block copolymer; Michael addition

0 引言

聚丁二烯因具有优异的低温及机械性能,被广泛应用于橡胶、密封、聚氨酯材料等各个方面^[1-4]. 但是,聚丁二烯结构中均是非极性共价键,与极性组分相容性差,限制了其在复合材料领域的应用. 因此,通过有效的化学手段对其进行极性改性是十分有必要的^[5,6].

目前,改善聚丁二烯极性的思路主要有两种^[7]. 其一:共聚反应. 即在聚合时引入极性单体,形成具有极性基团的共聚物,但该方法需开发特种催化体系以适应极性单体,较难实现. 其二:后功能化. 即在合成聚丁二烯后,将极性基团引入其结构中,此过程条件温和和可控,更容易实现^[8]. 例如,Luca lotti 等利用偶氮二异丁腈为引发剂,将 N-乙酰-L 半胱氨酸通过巯基-烯反应接枝到聚丁二烯下方,形成梳状型聚丁二烯,以改善聚丁二烯极性. 但是,梳状型的聚丁二烯会破坏聚丁二烯的本体结构^[9,10].

基于以上分析,本文以结构中既含有聚丁二烯链段,又有端羟基活性反应基团的端羟基聚丁二烯(HTPB)为原料,以端羟基为反应活性点,利用丙烯酰化反应和迈克尔加成反应,将主链中含有大量极性基团的甲氧基聚乙二醇胺引入到 HTPB 两端,制备一种聚乙二醇单甲醚-聚丁二烯-聚乙二醇单甲醚三嵌段共聚物^[11-14]. 在保留聚丁二烯主体结构的同时引入极性链段,使得 HTPB 极性得到明显的改善^[15-17].

1 实验部分

1.1 实验试剂

端羟基聚丁二烯(HTPB): $M_n=2\,700\text{ g/mol}$,淄博齐龙化工有限公司;二氯甲烷、四氢呋喃(THF):99%,天津市天力化学试剂;丙烯酰氯,阿拉丁生化科技公司;三乙胺(TEA):99%,天津市天力化学试剂;甲氧基聚乙二醇胺(mPEG-NH₂): $M_n=2\,000\text{ g/mol}$,阿拉丁生化科技公司. 以上试剂除 HTPB 为工业级外其余均为分析纯.

1.2 丙烯酸酯基封端的聚丁二烯的制备

将 2 g(0.74 mmol)HTPB 溶于 2 mL 无水 THF,并向体系中加入 0.83 mL(2.96 mmol)

TEA. 充分混合后,使体系置于冰水浴中. 待温度平衡后,在搅拌下缓慢滴加 0.48 mL(2.96 mmol)丙烯酰氯,持续滴加约 0.5 h. 滴加完毕后继续反应 1 h 后移入室温反应 6 h. 反应完后通过抽滤除去三乙胺盐、旋蒸除去溶剂. 将粗产物溶于二氯甲烷中,依次利用饱和碳酸氢钠溶液、去离子水洗涤至中性,无水硫酸镁干燥后再次抽滤、旋蒸,最后得到黄色液体丙烯酸酯基聚丁二烯中间产物. 合成路线如图 1 所示.

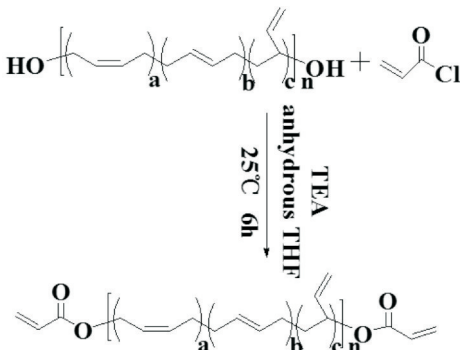


图 1 丙烯酸酯基封端的聚丁二烯的合成路线

1.3 聚乙二醇单甲醚-聚丁二烯-聚乙二醇单甲醚(mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG)三嵌段共聚物的制备

称取 0.2 g(0.074 mmol)丙烯酸酯基聚丁二烯溶于 1 mL 无水 THF,加入 0.37 g(0.185 mmol)甲氧基聚乙二醇胺. 充分混合后,将体系置于 45 °C 油浴反应 24 h. 反应结束后,用截留分子量为 3 500 的透析袋透析 72 h 后烘干得到 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 目标产物,呈淡黄色液体. 合成路线如图 2 所示.

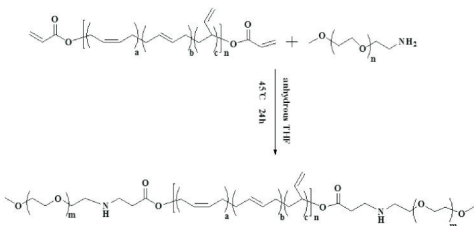


图 2 聚乙二醇单甲醚-聚丁二烯-聚乙二醇单甲醚三嵌段共聚物的合成路线

1.4 表征及性能测试

1.4.1 FTIR 测试

采用 VERTEX-80 型傅里叶变换红外光谱仪,

涂膜法制样. 取少量样品的均匀涂抹在 KBr 窗片上,扫描范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 1 cm^{-1} .

1.4.2 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 测试

采用德国 Bruker 公司 ADVANCE 400MHz 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标.

1.4.3 TGA 测试

采用美国 TA 公司的 Discovery TGA 型热重分析仪测试, N_2 氛围, 测试前样品须充分干燥, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $30\text{ }^\circ\text{C}\sim600\text{ }^\circ\text{C}$.

1.4.4 DLS 测试

采用英国 Malvern 仪器公司 NS90 型动态光散射粒度分析仪测试, 测试前样品在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下稳定 3 min, 测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 样品浓度 0.5 mg/mL .

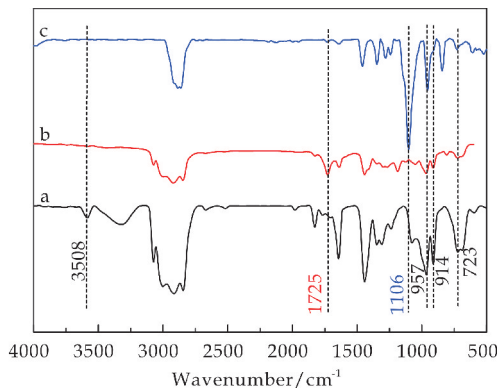
1.4.5 TEM 测试

采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)测试, 取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 浓度为 0.5 mg/mL 的样品滴在铜网上, 样品室温干燥后进行观测.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 3 分别为 HTPB、丙烯酸酯基聚丁二烯及 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 的红光谱图. 在 a 曲线中, 723 cm^{-1} 、 914 cm^{-1} 、 957 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 HTPB 结构单元中顺式 1,4-加成、1,2-加成、反式 1,4-加成结构中双键的伸缩振动峰. 对比 a 曲线, 在 b 曲线中 $3\,508\text{ cm}^{-1}$ 处端羟基伸缩振动峰的完全消失及在 $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处出现羰基的伸缩振动峰, 表明端羟基已经被丙烯酸酐完全修饰. 在 c 曲线中, $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的醚键伸缩振动峰, 表明聚乙二醇单甲基醚链段成功嵌入 HTPB 两端.

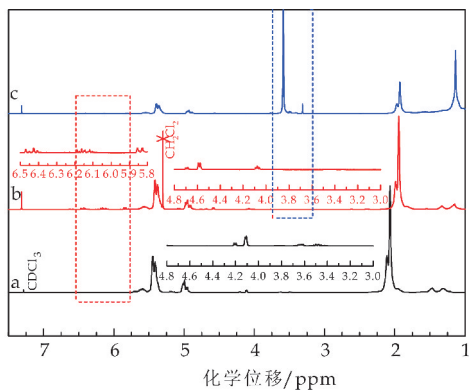


a: HTPB; b: 丙烯酸酯基聚丁二烯; c: mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG

图 3 红外光谱图

2.2 NMR 分析

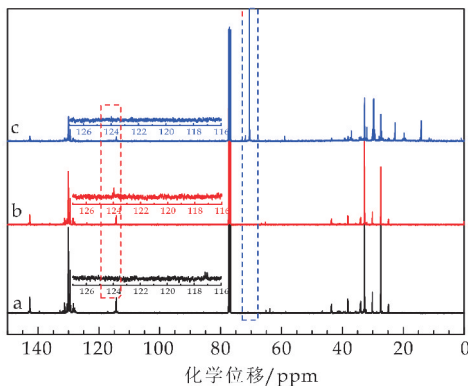
图 4 分别为 HTPB、丙烯酸酯基聚丁二烯及 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 的核磁氢谱. 在 a 曲线中, $\delta=4.99$ 、 5.59 处质子峰分别归属于 1,2-加成结构单元中的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\delta=5.41$ 处质子峰是 1,4-加成结构单元中的 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $\delta=4.17\sim4.19$ 是与端部羟基相连的 1,4-加成结构单元的亚甲基质子峰 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$), $\delta=3.34\sim3.61$ 是与端部羟基相连的 1,2-加成结构单元的亚甲基质子峰 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$), $\delta=2.11$ 是 1,4-加成结构单元的亚甲基质子峰 ($-\text{CH}_2-$), $\delta=1.31\sim1.41$ 处质子峰归属于 1,2-加成结构单元的亚甲基质子峰 ($-\text{CH}_2-$). 相对于 a 曲线, b 曲线中在 $\delta=5.80\sim6.40$ 处出现了明显的丙烯基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-$) 质子峰, 且在 $\delta=3.34\sim3.61$ 、 $4.17\sim4.19$ 处的亚甲基质子峰受丙烯酸酯的影响化学位移明显向低场位移至 4.10 、 $4.60\sim4.70$, 证明端羟基被成功修饰为丙烯酸酯基. 相对于 b 曲线, c 曲线中在 $\delta=5.80\sim6.40$ 处丙烯基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-$) 质子峰消失, 在 $\delta=3.65$ 出现甲氧基聚乙二醇胺中的亚甲基质子峰 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 及 $\delta=3.36$ 出现甲氧基聚乙二醇胺的甲基质子峰 ($-\text{CH}_3$), 初步证明成功制备 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG.



a: HTPB; b: 丙烯酸酯基聚丁二烯; c: mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG

图 4 ^1H NMR 谱图

图 5 分别为 HTPB、丙烯酸酯基封端的聚丁二烯及 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 的核磁碳谱. 相对于 a 曲线, 在 b 曲线中 $\delta=123.77$ 出现丙烯基碳的化学位移表明端羟基被成功修饰为丙烯酸酯基. 在 c 曲线中, $\delta=123.77$ 丙烯基碳 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}-$) 的化学位移消失及 $\delta=70.30$ 出现明显的甲氧基聚乙二醇链段中亚甲基碳 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 的化学位移, 充分证明 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 的成功制备.



a: HTPB; b: 丙烯酸酯基聚丁二烯; c: mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG

图 5 ¹³C NMR 谱图

2.3 TGA 分析

图 6 分别为 HTPB、mPEG-NH₂ 和 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 的热重曲线. 图中 HTPB 失重 5% 的热分解起始温度为 397 °C, mPEG-NH₂ 失重 5% 的热分解起始温度为 377 °C, mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 失重 5% 的热分解起始温度为 382 °C. mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 与 mPEG-NH₂ 两者起始热分解温度比较相近, 结合图 6 可知在升温过程中 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 发生两个热分解阶段, 因此推断 mPEG 链段首先发生分解, 但 mPEG 链段分解产生的自由基并未引起 PB 链段的快速降解. mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 热分解终止温度为 549 °C, HTPB 热分解终止温度是 523 °C, 这可能是由于 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 分子量大于 HTPB 导致. 因此, mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 具有较好的热稳定性.

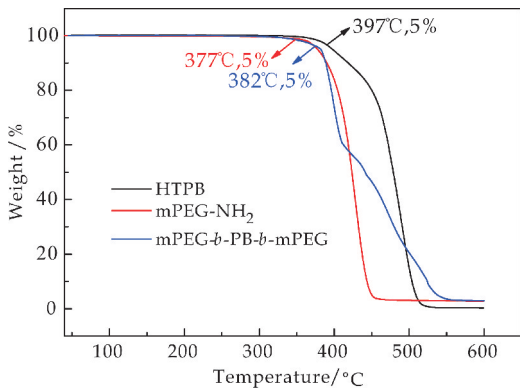


图 6 HTPB、mPEG-NH₂ 及 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 的热重曲线

2.4 三嵌段共聚物水溶液特性

聚乙二醇属于亲水性链段, 通过迈克尔加成将其引入到疏水性 HTPB 链段两端, 形成 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 两亲性嵌段共聚物. 图 7 为 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 水溶液的 DLS 曲线, 其平均粒径(D_z)为 199.5 nm, 粒径分布系数(PDI)为 0.211, 证实

mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 嵌段共聚物在水溶液中具有自组装的特性.

利用透射电子显微镜(TEM)对其组装体形貌进一步观测, 如图 8 所示. 图中可以清楚地观测到均匀分布的点状胶束. 其平均粒径($D_z = 83.58 \pm 0.28$ nm)小于 DLS 测量值, 这可能是由于 TEM 制样过程中胶束坍塌或收缩所造成的.

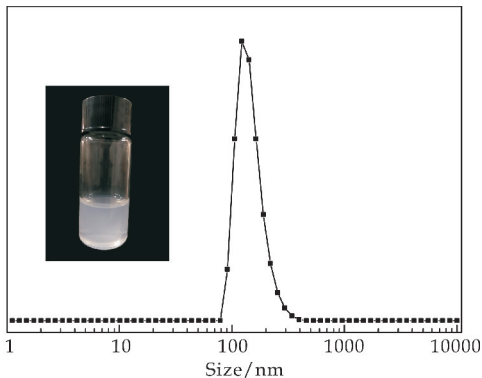
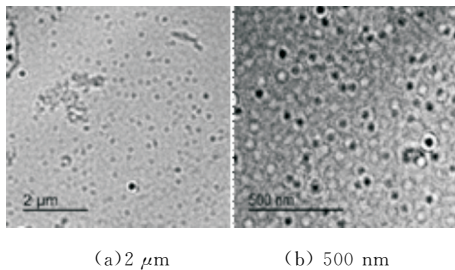


图 7 0.5 mg/mL mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 水溶液的 DLS 曲线



(a) 2 μm (b) 500 nm

图 8 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 组装体的 TEM 图

3 结论

(1) 以 HTPB、mPEG-NH₂ 为初始原料, 通过丙烯酰化和迈克尔加成反应相结合的策略, 成功制备了 mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 三嵌段共聚物. TGA 结果表明, mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG, 在热分解阶段, PEG 链段首先发生分解, 但 PEG 链段的分解不会加速 PB 链段的快速降解, mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 具有良好的热稳定性.

(2) mPEG-*b*-PB-*b*-mPEG 为两亲性共聚物, 其在水溶液中形成平均粒度为 199.5 nm 的均匀点状胶束, 证明 HTPB 的非极性得到明显的改善.

参考文献

[1] 梁琦. 聚乙烯抗静电改性研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0074-07

杂化沸石咪唑框架材料 HZIF 热解硫化法衍生 复合硫化钴/钼析氧反应电催化剂

李喜明, 黄文欢, 杨秀芳

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:目前,作为新型电催化析氧反应(OER)的催化材料过渡金属及其衍生的硫化物(TMSs)正在兴起.本文选取乙酸钴、2-甲基咪唑与钼酸作为原料,采用溶剂热法成功地合成了一例具有双金属钴、钼的杂化沸石型咪唑骨架 HZIF-1-CoMo,再通过对杂化沸石咪唑骨架 HZIF-1-CoMo 进行碳化、硫化一系列后处理,得到了衍生物 CoS/MoS₂-CN 电催化剂.采用系列表征和析氧反应(OER)测试,发现这例电催化材料在碱性介质中具有良好的 OER 性能,在电流密度为 10 mA cm⁻²时的过电位仅为 285 mV (RHE),塔菲尔斜率为 64 mV dec⁻¹,且在测试 12 h 以后仍然保持稳定的性质.进一步对 CoS/MoS₂-CN 电催化剂进行表征分析可知,CoS/MoS₂-CN 的优异性能归因于杂原子 S 的引入而形成的 CoS 和 MoS₂,且 CoS 和 MoS₂ 之间具有协同效应和强相互作用.

关键词:杂化沸石咪唑框架(HZIFs); 电催化剂; 析氧反应(OER)

中图分类号:O614. 24⁺¹ **文献标志码:**A

Hybrid zeolite imidazole framework material HZIF pyrolytic spulfide derived composite cobalt sulfide/molybdenum oxygen evolution reaction electrocatalyst

LI Xi-ming, HUANG Wen-huan, YANG Xiu-fang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Techology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Transition metals and their derived sulfides (TMSs) are emerging as new catalytic materials for electrocatalytic oxygen evolution reactions (OER). Herein, the CoS/MoS₂-CN electrocatalyst was synthesized by a carbonization and a sulfuration process of a bimetallic hybrid zeolite imidazole framework HZIF-1-CoMo, which was firstly prepared by hydrothermal synthesis of Co(OAc) · 4H₂O, H₂MoO₄. The electrocatalyst was characterized and then tested in alkaline media towards oxygen evolution reactions (OER), which displayed excellent performance with an overpotential of 285 mv at the current density of 10 mA cm⁻², a Tafel slope of 64 mv dec⁻¹, and a long-time durability of 12 hours. The excellent performance of CoS/MoS₂-CN electrocatalyst can be attributed to the introduction of heteroatom S atoms and the synergistic effect and strong interaction between Co-Mo in the composite.

* 收稿日期:2020-01-28

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ2021); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1108); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-22)

作者简介:李喜明(1994—),男,陕西延安人,在读硕士研究生,研究方向:配位聚合物、功能材料

Key words:hybrid zeolite imidazole frameworks(HZIFs); electrocatalyst; oxygen evolution reaction (OER)

0 引言

金属-有机框架(MOFs), 又称多孔配位聚合物,是由金属节点和有机连接体构成的一类微孔材料,在过去几十年里一直是纳米科学的一个主要研究热点^[1-5]. 它们具有高的表面积和均匀的空腔,以及结构和功能上的可调性,在气体储存、化学分离、催化、传感和药物传递等方面有良好的应用^[6-15]. 电催化分解水产氢,为解决环境污染和能源短缺问题提供了一种有前景、可持续的解决方案^[16]. 电催化水的裂解反应包括两个半反应,即析氧反应(OER)和析氢反应(HER),因此开发高效、稳定的电催化剂是水裂解在工业上应用的重要因素. 目前发现,Pt 和 IrO₂/RuO₂ 分别是 HER 和 OER 最有效的电催化剂. 然而,高昂的价格和全球性的匮乏严重限制了它们的大规模应用. 因此,开发高效、耐用、地球资源丰富的电催化材料进行整体水分解是迫切需要的^[17].

过渡金属硫化物(TMSs)作为环境友好型、低成本和理论上较高的催化活性,已成为水裂解的重要研究方向之一^[18]. 据最新研究,可以对过渡金属基物质掺杂硫(S)、氮(N)、磷(P)等杂原子,以及进行化学价态的调整,可以创造出大量的活性位点来提高过渡金属硫化物的析氧反应(OER)电催化性能. 目前,对于这种能做到高效且稳定电解水析氧反应(OER)的电催化材料的合成仍旧是配位化学材料领域的巨大挑战.

在研究过程中,发现了这样一种 MOFs 材料——杂化沸石咪唑骨架(HZIF). 作为金属有机框架化合物(MOF)的一个分支,HZIF 材料的结构对称性极高、具有大量有序孔隙,骨架中同时包括了均匀分布的钴金属咪唑结构单元和氧桥连接的四面体金属酸盐(TO₄),且两种金属都展现出了活性配位点^[19,20]. 此外,将合成的前驱体杂化沸石型咪唑框架 HZIF-1-CoMo,对其进行在管式炉中碳化、硫化处理,可衍生出氮掺杂碳包覆的纳米级催化材料,同时引入的杂原子 S 原子还可对钴钼的电子构型进行调节,极大提升了电催化析氧反应(OER)的催化效率.

本文首先将前驱体杂化沸石型咪唑框架 HZIF-1-CoMo 成功制备并且重复出来,同时对其结构进行表征分析,发现钼酸成功与钴原子进行了键合,

表明成功地在原有的金属有机框架中掺多酸成功. 研究发现过渡金属元素钴和钼都具有优异的催化性质,而被广泛使用于催化领域.

随后,将前驱体杂化沸石型咪唑框架 HZIF-1-CoMo 放于管式炉中,在氮气气流下升温至 600 ℃ 并恒温一个小时后形成 N 掺杂的碳包覆的催化材料. 之后,通过空气硫化的后合成方法,对碳化后的钴钼双金属原子进行了电子结构进行调整,成功将 N 掺杂的碳化材料转化为相应的硫化物,从而合成了最终的多组分复合催化材料 CoS/MoS₂-CN. 该催化剂在碱性电解液中表现出优异的 OER 催化活性及稳定性,其合成过程如图 1 所示.

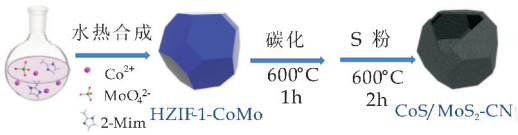


图 1 CoS/MoS₂-CN 纳米复合催化剂的制备

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

本文所用的主要实验试剂及仪器,分别如表 1 和表 2 所示.

表 1 主要试剂

原料与试剂	级别	单位
四水合醋酸钴	AR	上海阿拉丁有限公司
钼酸	AR	上海阿拉丁有限公司
2-甲基咪唑	AR	萨恩化学技术有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	AR	天津大茂化学试剂厂
乙醇	AR	天津大茂化学试剂厂
氢氧化钾	AR	国药化学试剂有限公司
蒸馏水	AR	自制
升华硫	AR	天津市大茂试剂化学厂

表 2 主要仪器

仪器名称	国家	公司
EQINOX55 型红外光谱仪	德国	布鲁克公司
Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜	美国	FEI 公司
Rigaku RU200 X-射线粉末衍射仪器	日本	理学公司
NETZSCH STA 449C 型热分析仪	德国	耐驰公司
JSM6700-F 型扫描电子显微镜	日本	JEOL 公司
ESCALAB 250Xi XPS 测试仪	美国	Thermo 公司
CHI 760D 型电化学工作站	上海	CH 仪器公司

1.2 配合物 HZIF-1-CoMo 的制备

将 8 mL DMF 溶剂加入 50 mL 反应釜,随后加入 H_2MoO_4 (0.066 g, 0.4 mmol) 置于磁力搅拌器,搅拌 5~10 min,然后搅拌过程中加入有机配体 2-Mim (0.192 g, 2.4 mmol),最后加入 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.298 g, 1.6 mmol),待搅拌均匀.然后,将反应釜置于 160 °C 的烘箱中反应 5 天,反应结束,取出反应釜冷却至室温.将合成的蓝紫色晶体,用乙醇洗涤干净,并置于 50 °C 烘箱下干燥,收集.

1.3 CoS/MoS₂-CN 的合成

称取 0.15 g 所制备的杂化沸石型咪唑框架 HZIF-1-CoMo 放于瓷舟中,然后将瓷舟置于管式炉中,在 200 mL/min 氮气气流流速下以 5 °C/min 的升温速率至 600 °C,在 600 °C 的温度下恒温 1 h,等温度降至室温以后,得到中间产物黑色的碳化样品.将得到的碳化样品取 0.1 g 放置在瓷舟中,将瓷舟放入通有 N_2 气流的管式炉下游,并取 0.6 g 硫粉放置在瓷舟中,将瓷舟放于管式炉的气流上端,以 2 °C/min 的升温速率至 600 °C,于 600 °C 下恒温 2 h,自然降温,最终得到硫化产物 CoS/MoS₂-CN.

1.4 电化学测试

使用电化学工作站测试所有催化剂电化学析氧反应,测试析氧反应的电化学工作站型号为 CHI 760D (CH 仪器公司,上海,中国),采用标准三电极体系(参比电极,对电极,工作电极)包括饱和 Ag/AgCl 电极和铂箔电极分别作为参比电极和对电极.催化剂均匀滴加在玻碳电极总加载量为 $200 \mu\text{g cm}^{-2}$.

工作电极制备方法为:首先,将 5 mg 催化剂均匀分散在 0.95 mL 乙醇中,再将 0.05 mL 萘酚溶液加入上述溶液,然后超声 20 min.机械打磨清洗电极后,用移液枪吸取 10 μL 的悬浮液滴涂于工作电极之上,最后,置于空气中,待溶剂蒸发 5.0 min 后,便制备好了工作电极.

按照公式(1)可将测量数据中的电极电势转换为可逆氢电极电势(RHE):

$$\text{RHE} = E \text{ vs. Ag/AgCl} + 0.197 + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

按照公式(2)可以计算出析氧反应的过电势:

$$\eta(\text{V}) = E(\text{RHE}) - 1.23\text{V} \quad (2)$$

催化剂的析氧反应活性用线性伏安扫描评测,扫描速率为 2 mV s^{-1} ,在碱性介质的扫描范围为 0~0.60 V.催化剂的电化学双层电容(Cdl)一般由循环伏安法(CV)得出.方法为首先在为产生电

流的电压范围内以不同扫描速率(10 mV s^{-1} 、 20 mV s^{-1} 、 30 mV s^{-1} 、 40 mV s^{-1} 、 50 mV s^{-1} 和 60 mV s^{-1} 或 2 mV s^{-1} 、 4 mV s^{-1} 、 6 mV s^{-1} 、 8 mV s^{-1} 、 10 mV s^{-1} 和 12 mV s^{-1})进行测试(本文在碱性介质中扫描范围为 0.2~0.3 V(VS Ag/AgCl)),横坐标为扫描速率,以电流密度为纵坐标做散点图,然后对散点图进行拟合.电化学阻抗谱(EIS)用于衡量催化剂的阻抗,测试时选取频率的范围为 100 000 至 0.1 Hz,相对于 Ag/AgCl 电极,在碱性介质中的测试电压为 0.5 V,振幅为 5 mV 下记录.

2 结果与讨论

2.1 配合物及硫化样品的红外

以 KBr 为基质,在 $4\,000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了配合物的红外光谱,其结果如图 2 所示.由图 2 可知,前驱体 HZIF-1-MoCo 红外光谱的主要数据是: $3\,130(\text{w})$ 、 $2\,930(\text{w})$ 、 $1\,578(\text{w})$ 、 $1\,431(\text{m})$ 、 $1\,311(\text{m})$ 、 $1\,138(\text{m})$ 、 $998(\text{w})$ 、 $884(\text{vs})$ 、 $757(\text{w})$ 、 $685(\text{m})$ 、 $424(\text{m})$;硫化样品红外光谱的数据是: $3\,357(\text{m})$ 、 $1\,643(\text{w})$ 、 $1\,097(\text{m})$ 、 $866(\text{w})$ 、 $744(\text{w})$ 、 $599(\text{w})$.其中, $3\,750\sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为有机配体 2-Mim 的 N-H 的伸缩振动, $2\,930 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 C-H 的伸缩振动, $1\,690\sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 2-Mim 的 C=N 的伸缩振动, $1\,475\sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C-H 的面内弯曲振动, $1\,000\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C-H 的面外弯曲振动.

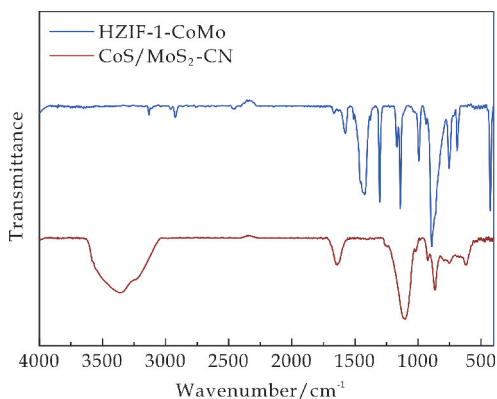


图 2 配合物及硫化样品的红外图

2.2 配合物及硫化样品的 X-射线粉末衍射分析

配合物 HZIF-1-CoMo 及其碳化硫化样品 CoS/MoS₂-CN 的 X-射线粉末衍射图谱如图 3 所示.由图 3 可知,将合成的配合物 HZIF-1-CoMo 的 XRD 图谱与其单晶模拟的 XRD 图谱进行对比,可以看出实验

测试曲线和理论模拟曲线的出峰位置及强度基本吻合,认为制得的样品纯度可以满足后续实验的要求.而配合物 HZIF-1-CoMo 硫化后的物质 CoS/MoS₂-CN 同时与 Co_{1-x}S 与 MoS₂ 的峰匹配良好,证明了 CoS/MoS₂-CN 催化剂中硫化物的组成.

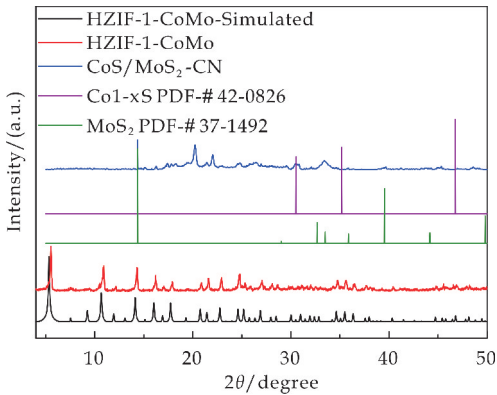


图 3 配合物及硫化样品的 X-射线粉末衍射图谱

2.3 配合物及硫化样品的热稳定性

HZIF-1-CoMo 及其碳化硫化样品 CoS/MoS₂-CN 在氮气气氛下的热稳定性曲线如图 4 所示.由图 4 可知,HZIF-1-CoMo 相比与其他 MOFs 展现出优异的热稳定性,37 ℃至 500 ℃的重量损失为 7.7%,对应于 DMF 客体分子的释放.而对前驱体进行碳化硫化以后,通过热重测试分析,CoS/MoS₂-CN 催化剂在温度上升的过程中,很早就开始失重,伴随着骨架的坍塌,暴露出更多的缺陷位点.

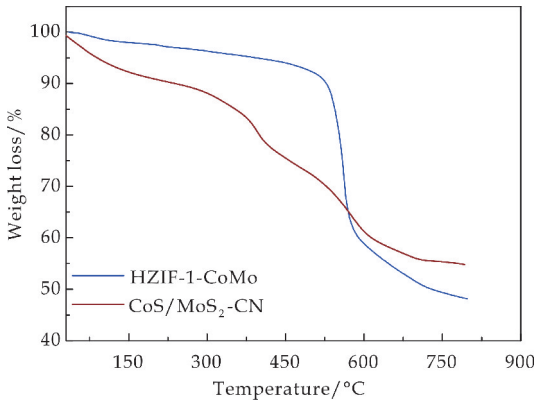


图 4 配合物及硫化样品的热稳定性

2.4 硫化样品的比表面积测试

CoS/MoS₂-CN 的 BET 图谱如图 5 所示.通过测试样品 CoS/MoS₂-CN 的 N₂ 吸附-脱附等温线,从而得到比表面积.由图 5 可知,CoS/MoS₂-CN 的比表面积为 440.5 m²g⁻¹,高比表面积结构,更利于催化剂与电解液接触,进一步提升电解水析氧

反应的性能.

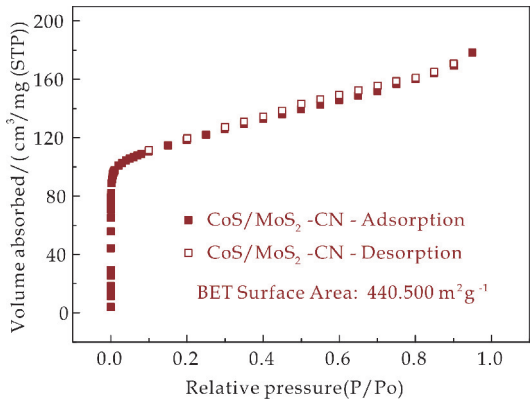
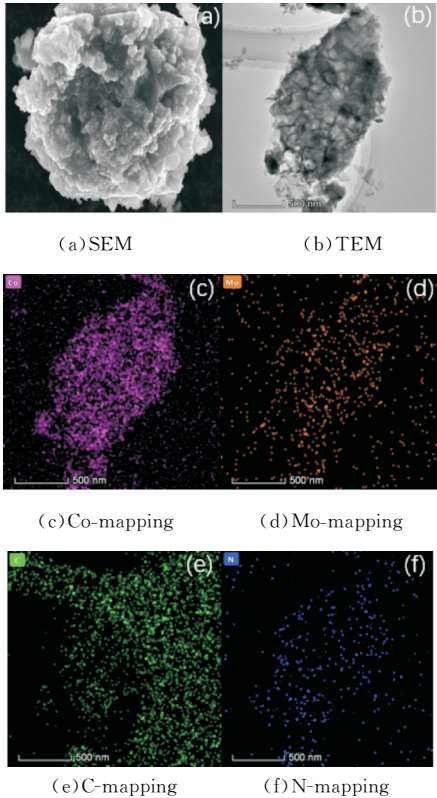


图 5 硫化样品的 BET 图

2.5 硫化样品的扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)

CoS/MoS₂-CN 的 SEM 和 TEM 图,及其 EDS 元素分布图如图 6 所示.图 6 (a)、(b)分别为扫描电子显微镜 SEM 和透射电子显微镜 TEM 图像.由图 6 (a)、(b)可知,CoS/MoS₂-CN 的形貌为蜂窝多孔块状结构,材料表面粗糙,材料的多孔性为催化过程的传质提供通道,粗糙的表面和缺陷为催化提供了活性位点,大量的可接近的催化活性位点,提升了析氧反应(OER)的电催化性能. CoS/MoS₂-CN 的元素 mapping 如图 6 (c)~(h)所示.由 CoS/MoS₂-CN 的元素 mapping 图谱可知,Co、Mo、C、N、O、S 等元素清晰地分散至碳化硫化样品 CoS/MoS₂-CN 的结构上.



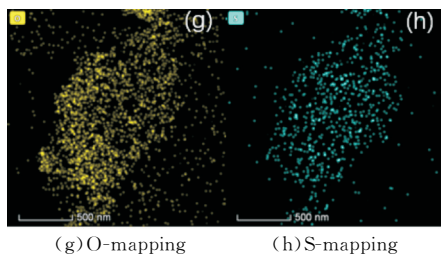
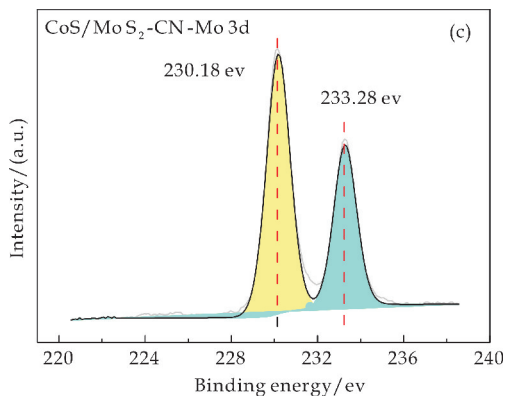


图 6 硫化样品的扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)图及元素 Mapping

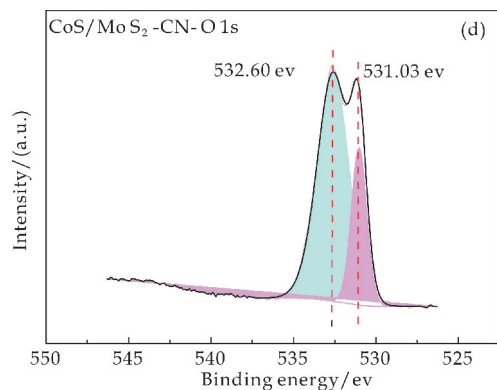
2.6 X 射线光电子能谱(XPS)

通过 XPS 测试,可进一步表征和分析 CoS/MoS₂-CN 催化剂表面的化学组成及价态. CoS/MoS₂-CN 的 XPS 宽谱如图 7(a)所示. 由图 7(a)可知,CoS/MoS₂-CN 中的 Co、Mo、C、S、O 等元素出峰;Co 2p XPS 图谱如图 7(b)所示. 由图 7(b)可知,结合能位于 795.74 eV 及 779.6 eV 处的信号峰分别对应 Co³⁺ 的 2p_{1/2} 和 Co³⁺ 2p_{3/2},801.2 eV 及 784.3 eV 处的信号峰分别对应 Co²⁺ 2p_{1/2} 和 Co²⁺ 2p_{3/2};Mo 3d XPS 图谱如图 7 (c)所示. 由图 7(c)可知,233.28 eV 处的信号峰对应于 Mo-S 的峰.

O 1s XPS 图谱如图 7(d)所示. 由图 7(d)可知,位于 531.03 eV 处的信号峰对应于空位 O 的峰,位于 532.60 eV 处的信号峰对应于催化剂中的 S-O 的峰. XPS 分析结果表明,杂原子硫原子成功引入,并与金属原子 Mo 成键,MoS₂ 与 CoS 形成杂原子掺杂的双金属催化剂,同时两者之间产生了较强的协同效应,极大地提升了电催化析氧反应 OER 的性能.



(C) Mo 3d-XPS



(d) O 1s-XPS

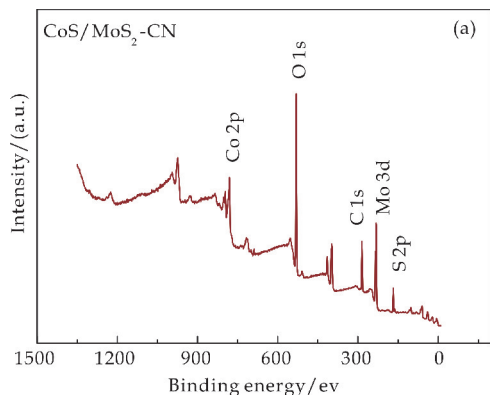
图 7 硫化样品的 XPS 图谱

2.7 碱性电解液中的 OER 性能测试

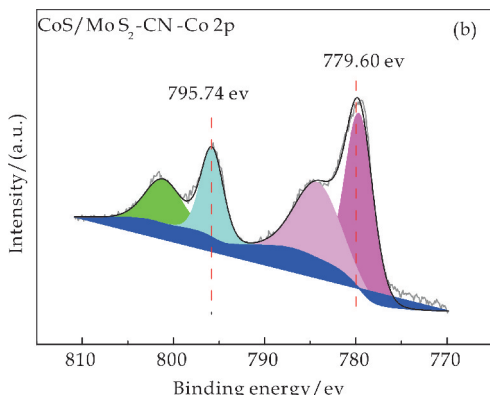
在碱性介质中对已合成的目标催化剂 CoS/MoS₂-CN 进行了析氧反应(OER)性能测试,遵循对比实验原则,在保测试条件不变的情况下对 CoS、HZIF-1-CoMo 以及商业 RuO₂ 的电化学性能进行测试.

测试样品在 1M KOH 碱性电解质中的线性极化曲线(LSV) 如图 8(a)所示. 通过对 LSV 曲线分析,能获得催化材料在电流密度为 10 mA cm⁻² 时相对应的析氧反应的过电势以及起始电位,故极化曲线 LSV 可作为评判析氧反应 OER 电催化材料催化活性高低重要的指标之一. 由图 8(a)可知,碳化硫化样品 CoS/MoS₂-CN 展现出比其他对比材料更优异的 OER 电催化活性,在 10 mA cm⁻² 电流密度下,其过电势仅为 285 mV (RHE),催化活性优于商业的 RuO₂ (317 mV) 催化剂,且远优于 CoS 308 mV (RHE),HZIF-1-CoMo 302 mV (RHE),证明了杂原子 S 的引入对催化剂的导电性和催化活性具有促进作用.

样品的塔菲尔斜率图如图 8(b)所示. 其斜率对应于催化材料析氧反应 OER 相应的动力学. 通常,在相同测试条件下,催化材料塔菲尔斜率(Tafel)数值更小,说明该样品在整个催化反应中相对应的催化活性更高. 由图 8(b)可知,CoS/MoS₂-CN 的 Tafel 斜率为 64 mV dec⁻¹,其余对比材料



(a) Full scan



(b) Co 2p-XPS

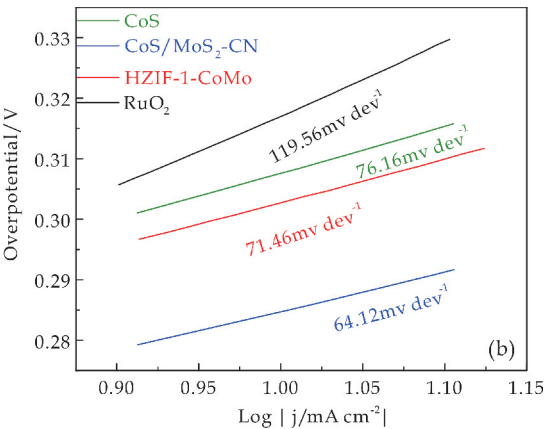
的 Tafel 斜率分别为 CoS(76 mV dec^{-1}), HZIF-1-CoMo(71 mV dec^{-1}) 以及商业 RuO_2 (119 mV dec^{-1}). 因此与对照样品相比, CoS/MoS₂-CN 具有更高的催化活性.

催化材料的电化学表面活性面积 (ECSA) 如图 8(c) 所示. 不同扫速下得到测试样品的电化学双层电容 C_{dl} 以横坐标为扫描速率, 以电流密度为纵坐标做散点图, 经测试拟合得到 CoS/MoS₂-CN 的 C_{dl} 为 123 mF cm^{-2} , 优于前驱体 HZIF-1-CoMo (72 mF cm^{-2}), 说明催化剂 CoS/MoS₂-CN 在界面处存在更加多的催化活性位点, 从而具有更好的催化活性.

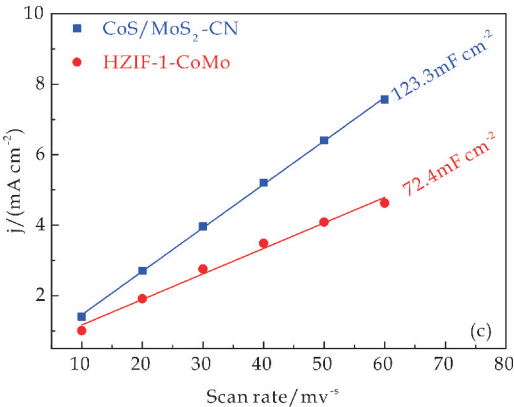
样品的电化学阻抗谱图 (EIS) 如图 8(d) 所示. 为了进一步了解 OER 的电荷转移和催化传质, 所以进行了电化学阻抗的测试. 由图 8(d) 可知, CoS/MoS₂-CN 具有最小的 R_{ct} 值 ($33.5\text{ }\Omega$), 远优于前驱体催化剂 HZIF-1-CoMo ($65.8\text{ }\Omega$) 的阻抗值, 这表明在 OER 过程中 CoS/MoS₂-CN 具有更快的催化传质和电荷转移. CoS/MoS₂-CN 高效的电催化性能是由于于杂原子 S 的引入形成的 CoS 和 MoS₂, 同时 CoS 和 MoS₂ 之间具有强相互作用和协同效应. 判断催化剂电催化性能好坏的标准不仅仅为活性, 除活性外催化剂的催化稳定性也是重要评价标准.

通过 $i-t$ 曲线评估了催化剂 CoS/MoS₂-CN 的稳定性如图 8(e) 所示. 由图 8(e) 可知, 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下催化剂反应 12 h 仍然很稳定, 故表明 CoS/MoS₂-CN 在碱性介质中具有优异的催化稳定性.

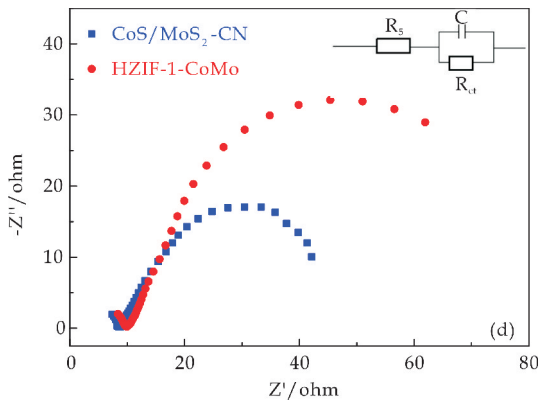
此外, CoS/MoS₂-CN 在 $1\text{ }000$ 次 CV 循环前后的极化曲线如图 8(f) 所示. 由图 8(f) 可知, 催化剂 CoS/MoS₂-CN 在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下的过电位没有明显增加, 同时证明了 CoS/MoS₂-CN 在碱性电解液中的稳定性极好. 对比于市场上商业电催化剂以及其他报道出的钴钼基电催化剂, 本文合成的 CoS/MoS₂-CN 催化剂的催化性能及稳定性都相当甚至优于其他催化剂.



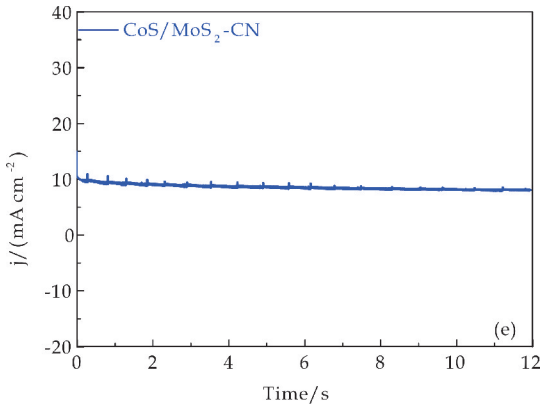
(b) Tafel 图谱



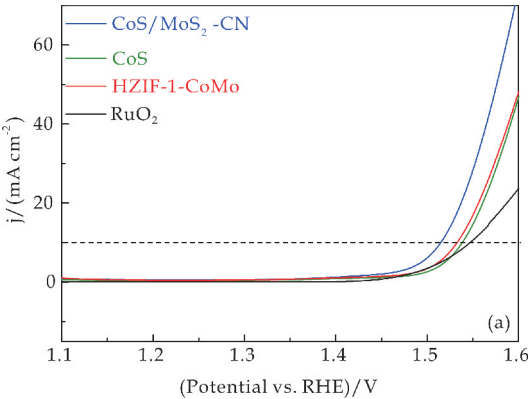
(c) ECSA 图谱



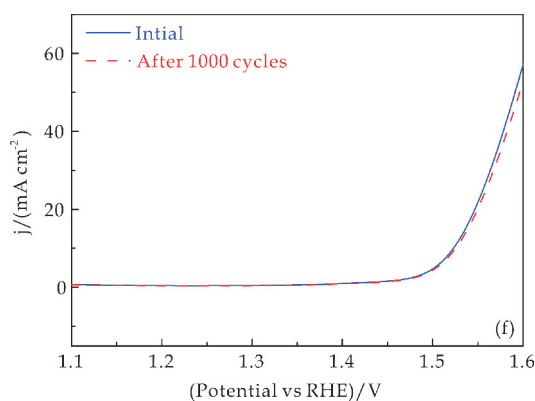
(d) EIS 图谱



(e) i-t 图



(a) 极化曲线



(f) After and before 1000 cycle

图 8 碱性电解液中的 OER 性能测试图谱

3 结论

本文选取乙酸钴、2-甲基咪唑和钼酸,合成了一例杂化沸石咪唑骨架 HZIF-1-CoMo,并通过进一步的碳化和硫化制备了一例性能优异的 OER 电催化剂 CoS/MoS₂-CN. 在碱性介质中,催化剂的 OER 过程达到电流密度 10 mA cm⁻²时的过电位为 285 mV,塔菲尔斜率为 64 mV dec⁻¹,且在测试 12 h 以后仍然保持性质的稳定,这些均优于市场上的商业 RuO₂ 电催化剂以及大量的钴钼基电催化剂.

参考文献

- [1] Susumu Kitagawa, S Horike, Satoru Shimomura. Soft porous crystals[J]. Nat. Chem, 2009, 22: 695-704.
- [2] Scott T Meek, Jeffery A Greathouse, Mark D Allendorf. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. Adv. Mater, 2011, 23: 249-267.
- [3] Hiroyasu Furukawa, Kyle E Cordova, Michael O Keffe, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341: 1 230 444.
- [4] Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Chem. Soc. Rev, 2014, 43: 5 415-5 418.
- [5] Morris R E, Cejka J. Exploiting chemically selective weakness in solids as a route to new porous materials[J]. Nat. Chem, 2015, 7: 381-388.
- [6] Ryan J Kuppler, Daren J Timmons, Fang Qian Rong, et al. Potential applications of metal-organic frameworks [J]. Coord. Chem. Rev, 2009, 253: 3 042-3 066.
- [7] Nguyen S T, Snurr R Q, Hupp J T, et al. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultra-high surface area and gas storage capacities [J]. Nat. Chem, 2010, 2: 944-948.

- [8] Hae Sung Cho, He Xiang Deng, Keichi Miyasaka, et al. Extra adsorption and adsorbate superlattice formation in metal-organic frameworks[J]. Nature, 2015, 527: 503-507.
- [9] Li Jian Rong, Sculley Julian, Zhou Hong Cai. Metal-organic frameworks for separations[J]. Chem. Rev, 2011, 112: 869-932.
- [10] Xiang Sheng Chang, Zhao Cong Gui, Hong Kun Lun, et al. Rationally tuned micropores within enantiopure metal-organic frameworks for highly selective separation of acetylene and ethylene[J]. Nat. Commun, 2011, 2: 204-209.
- [11] Zhou Yu, Bai Yu, Zhang Shi Ming, et al. Metal-organic framework-derived Zn_{0.975}Co_{0.025}S/CoS₂ embedded in N,S-codoped carbon nanotube/nanopolyhedra as an efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. J. Mater. Chem. A, 2018, 6: 10 441-10 446.
- [12] Tania Rodenas, Ignacio, Gonzalo Prieto, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation[J]. Nat. Mater, 2015, 14: 48-55.
- [13] Liu Yong Kang, Hu Bin, Wu Shi De, et al. Hierarchical nanocomposite electrocatalyst of bimetallic zeolitic imidazolate framework and MoS₂ sheets for non-Pt methanol oxidation and water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258: 117 970-117 974.
- [14] Li Qing Ma, Joseph M Falkowski, Carter Abney, et al. A series of isorecticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis [J]. Nat. Chem, 2010, 2: 838-846.
- [15] Joseph E Mondloch, Michael J Katz, Pritha Ghose, et al. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks[J]. Nat. Mater, 2015, 14: 512-516.
- [16] Detchon, Reid, Richenda, et al. Bring sustainable energy to the developing world[J]. Nature, 2014, 508: 309-311.
- [17] Sun Xiao Hua, Huang Niu, Zhang Ming Yi, et al. A MoS₂-Co₉S₈-NC heterostructure as an efficient bifunctional electrocatalyst towards hydrogen and oxygen evolution reaction [J]. Electrochimica Acta, 2019, 327: 134 942-134 950.
- [18] Bao Cheng, Liu Xia, Li Meng, et al. MoS₂-nanosheet-decorated C-N/Co₉S₈ nanorod hybrid as a bifunctional electrocatalyst [J]. Electrochimica Communications, 2019, 106: 106 515-106 519.
- [19] Wang Fei, Liu Zi Sheng, Yang Hui, et al. Hybrid zeolitic imidazolate frameworks with catalytically active TO₄ building blocks[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(2): 470-473.
- [20] Tan Yan Xi, Wang Fei, Zhang Jian. Design and synthesis of multifunctional metal-organic zeolites [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(6): 2 130-2 144.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2020)04-0081-06

羟甲基水溶性酚醛树脂交联剂的 合成及交联机理

郭 睿¹, 霍文生¹, 王 宁¹, 何观伟², 冯文佩¹, 李秀环¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西北化工研究院有限公司, 陕西 西安 710061)

摘 要:以苯酚和甲醛为原料, NaOH 为催化剂, 采用两步碱催化法, 合成了用于油田调剖堵水的羟甲基水溶性酚醛树脂交联剂. 以游离甲醛和羟甲基含量作为衡量指标, 分别探讨了反应时间、反应温度、催化剂用量、反应物摩尔比四个因素对合成的影响规律. 设计 4 因素 3 水平正交试验对其合成工艺进行优化, 得出水溶性酚醛树脂的合成较佳工艺条件为: 反应温度 85 ℃、反应时间 30 min、催化剂用量 2%、 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})=1:2$, 在此反应条件下, 羟甲基的含量可以达到 32.2%. 合成的水溶性酚醛树脂在 20 ℃下能保存 840 小时, 有较好的稳定性. 采用 FT-IR 对其结构进行了表征. 采用了 XPS 对其与部分水解聚丙烯酰胺 HPAM 成胶的机理进行了分析, 结果表明, HPAM 分子中的伯胺与酚醛树脂中的羟甲基脱水缩合形成仲胺, 酚醛树脂与 HPAM 发生交联反应. 并探讨了凝胶对不同渗透率岩心的封堵效果.

关键词:水溶性酚醛树脂; 两步碱催化法; 羟甲基含量; 正交优化; 交联机理

中图分类号:TE39

文献标志码:A

Synthesis and crosslinking mechanism of hydroxymethyl water-soluble phenolic resin crosslinker agent

GUO Rui¹, HUO Wen-sheng¹, WANG Ning¹, HE Guan-wei²,
FENG Wen-pei¹, LI Xiu-huan¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Engineering, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The Northwest Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Xi'an 710061, China)

Abstract: The hydroxymethyl water-soluble phenolic resin cross-linking agent was synthesized by using phenol and formaldehyde as raw materials and NaOH as catalyst for oil field profile control and water shutoff. The effects of reaction time, reaction temperature, catalyst dosage and reactant molar ratio were discussed by using free formaldehyde and methylol content as indicators. The 4-factor and 3-level orthogonal experiments were designed to optimize the synthesis process. The optimum conditions for the synthesis of water-soluble phenolic resin were as follows: Reaction temperature is 85 ℃, reaction time is 30 min, catalyst dosage is 2%, $n(\text{phenol}):n(\text{formaldehyde})$ is 1:2, under the reaction conditions, the content of methylol group can reach 32.2%. The synthetis water-soluble phenolic resin can be stored

* 收稿日期:2019-12-24

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017ZDXM-GY-087, 2017GY-185)

作者简介:郭 睿(1959—),男,陕西西安人,教授,研究方向:轻化工助剂、油田助剂、功能材料

for 840 hours at 20 °C, so it has good stability. The structure was characterized by FT-IR. The crosslinking mechanism of Partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) was analyzed by XPS. The results showed that the primary amine in HPAM molecule dehydrated and condensed with hydroxymethyl group in phenolic resin to form secondary amine. The phenolic resin reacted with HPAM. The ion resistance of the gel and the plugging effect on the core of different permeability were discussed.

Key words: water-soluble phenolic resin; two-step alkali catalysis; methylol content; orthogonal optimization; crosslinking mechanism

0 引言

羟甲基水溶性酚醛树脂是一种广泛应用于油田调剖堵水聚合物凝胶调驱剂的环保交联剂。作为聚丙烯酰胺的交联剂,羟甲基水溶性酚醛树脂在油藏环境下与聚丙烯酰胺发生交联作用形成凝胶类物质。酚醛树脂的羟甲基与聚丙烯酰胺的氨基发生缩聚反应而形成三维网状结构^[1],羟甲基水溶性酚醛树脂的交联性能与其分子链上羟甲基含量有关,羟甲基含量越高,交联作用形成的凝胶强度越大^[2,3]。

Wu 等^[3]合成水溶性酚醛树脂,研究了酚醛比、温度、时间三个合成条件对水溶性酚醛树脂中羟甲基含量和该树脂与 HPAM 成胶性能的影响规律。但缺乏催化剂用量等合成条件对羟甲基含量的影响规律,未对合成反应的条件进行优化。邱玲等^[4]通过加入某种添加剂,合成棕红色清澈的水溶液酚醛树脂液体,并以交联剂与聚丙烯酰胺的成胶粘度和成胶时间为指标,探讨了不同反应时间、温度、酚醛比以及交联剂老化时间对合成交联剂的影响规律。

孙磊等^[5,6]通过两步碱法合成水溶性多羟甲基酚醛树脂,并加入适量促交联剂用以改善其成胶性能。罗翠锐等^[7]以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 为催化剂合成酚醛树脂,采用正交试验分析了反应条件对合成树脂的羟甲基含量和游离甲醛含量的影响,并未探讨每个合成条件对反应的影响规律。吴嘉恩等^[8]以 CaO 为催化剂合成用于发泡材料的甲阶酚醛树脂,先用正交试验分析了合成条件对树脂羟甲基含量和游离甲醛含量的影响,得到一种低甲醛含量的适用于发泡材料的酚醛树脂材料。Feng Yao^[9]以 NaOH 为催化剂以多聚甲醛和苯酚为原料合成出一种低羟甲基含量的酚醛树脂,仅探讨了酚醛比对酚醛树脂的羟甲基含量、游离甲醛含量、树脂粘度以及固含量的影响规律。Lei X 等^[10]使用氢氧化钠和氨作为催化剂制备水溶性酚醛树脂,探讨了合成机理及不同反应时间对酚醛树脂羟甲基含量的影响规律。

就目前研究而言,缺乏对用于聚合物水溶性酚醛树脂交联剂的合成及各条件对反应影响规律的

详细探讨,本文采用两步碱催化法^[11]就各个条件对产物羟甲基含量^[12]和游离甲醛含量^[13]的影响规律进行了探讨,并设计了正交试验优化合成条件,探讨最佳工艺条件,为其作为聚合物凝胶交联剂的应用研究奠定一定基础。本文采用扫描电镜和 XPS 分别对水溶性酚醛树脂交联 HPAM 进行了形貌表征和交联机理分析,并分析了合成凝胶的耐离子性和封堵率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

苯酚、盐酸羟胺,AR,友联有机合成化学有限公司;甲醛(HCHO),AR,天津市天力化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH)、盐酸,AR,上海友力化学有限公司;硫代硫酸钠、溴酚蓝(BPB),AR,天津市鼎盛鑫化工;2 500 万相对分子质量 HPAM,工业品,天津市鼎盛鑫化工。

1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;DZKW-D-1 型电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司;AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱分析,英国 Kratos 公司;SIGMA300 型扫描电镜,德国卡尔蔡司公司;冷冻干燥机 LGJ-10,北京松原华兴仪器有限公司;BH-1 型岩心抽空加压饱和装置,海安岩石石油仪器有限公司。

1.2 水溶性酚醛树脂的合成方法

按照 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 3$ 称取 5 g 苯酚,加入到三口烧瓶中,然后置于恒温水浴锅中,调节温度 50 °C,使苯酚完全熔融。称取苯酚和甲醛总质量 5% 的 NaOH ,向体系中加入称取 NaOH 总质量的 2/3 作催化剂,并维持反应温度为 50 °C,恒温搅拌反应 30 分钟,使苯酚充分活化。按 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 3$ 称取 37% 甲醛溶液 12.94 g,先将称取甲醛总量的 2/3 加入到反应体系中,升温至 65 °C,继续恒温搅拌反应 50 min。将称取的 NaOH 总量的 1/3 加入到反应体系中,升高温度至 70 °C,

持续反应 30 min,继续加入剩余的甲醛溶液,升温至 85 ℃,反应 40 min. 得到棕红色的液体.

1.3 测试方法

1.3.1 羟甲基含量测定方法

参考文献[12]中国国家标准 GB/T 14074. 17-1993 规定的实验方法进行测定.

1.3.2 游离甲醛含量测定方法

参考文献[13]中国国家标准 GB/T 32684-2016 规定的实验方法进行测定.

1.3.3 凝胶制备方法

将按照最优工艺参数制备好的 0.4 g 水溶性酚醛树脂加入到 100 g 质量分数为 0.3% 的 HPAM 水溶液中,充分搅拌,混合均匀,密封并置于一定温度的恒温环境下静置 24 小时成胶,得到淡黄色具备流动性的弱凝胶.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为水溶性酚醛树脂的 FT-IR 谱图. 由图 1 可知,3 299 cm^{-1} 为缔合羟基的伸缩振动吸收峰; 2 884 cm^{-1} 是亚甲基的非对称伸缩振动吸收峰,说明发生了缩聚反应,聚合物之间以亚甲基桥连接; 1 607 cm^{-1} 是苯环的 C=C 振动吸收峰; 1 214 cm^{-1} 是羟甲基上的 -CO- 伸缩振动峰; 1 147 cm^{-1} 是连接苯环和羟甲基的 C-C 伸缩振动峰,说明苯酚与甲醛在碱性条件下发生了羟甲基化反应; 1 017 cm^{-1} 是羟甲基的 C-O 伸缩振动峰; 884 cm^{-1} 为苯环邻、间、对位被取代的 -CH- 振动峰, 790 cm^{-1} 是三取代苯的 -CH- 伸缩振动峰; 由此可以判断存在相当比例的三取代和四取代产物,这说明合成的水溶性酚醛树脂有较多的羟甲基^[14].

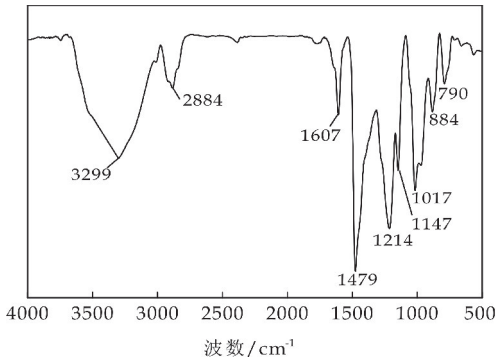


图 1 水溶性酚醛树脂的 FT-IR 谱图

2.2 各因素对酚醛树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响

2.2.1 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛})$ 对树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响

在反应时间(两步催化加入所有单体后的反应

时间)40 min、反应温度 85 ℃、催化剂用量为甲醛和苯酚总质量的 5% 条件下,探讨不同 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛})$ 对水溶性酚醛树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响.

从图 2 可以看出,水溶性酚醛树脂中羟甲基含量先增大后减小,在 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 2$ 时,羟甲基含量最大. 这是因为当 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛})$ 在 1 : 2 之前,参与反应的甲醛不足,导致苯酚上的活性点不能完全反应,羟甲基含量较低;当甲醛过量时,羟甲基含量迅速得到积累,此时会发生自缩聚反应,羟甲基消耗和生成速率相等,导致羟甲基含量变化不大;当甲醛用量继续增大,自缩聚反应占主导地位,羟甲基被消耗呈现出下降的趋势.

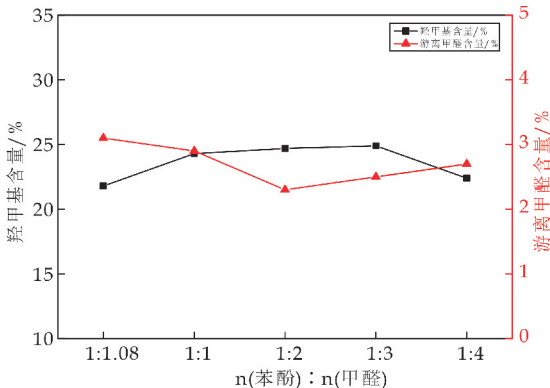


图 2 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛})$ 对树脂中游离甲醛含量和羟甲基含量的影响

反之,游离甲醛含量呈现出先减小后增大的趋势,在 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 2$ 时,游离甲醛含量最低. 这是因为酚醛比在 1 : 2 之前,苯酚活性点未完全反应,大部分生成一羟甲基酚,游离甲醛含量较高;在 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 2$ 之后,多元羟甲基酚的含量增加,发生自缩聚反应,甲醛被消耗的同时也从自缩聚反应中生成,当继续增加甲醛用时,对自缩聚反应有利,聚合物以亚甲基桥连接,游离甲醛含量上升.

2.2.2 反应温度对树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响

在反应时间 30 min、 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 2$ 、催化剂用量为甲醛和苯酚总质量的 5% 条件下,探讨不同反应温度对水溶性酚醛树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响.

由图 3 可知,羟甲基含量先增加后减小,当反应温度为 85 ℃,羟甲基含量最大. 这是因为当温度过低时,催化剂活性不足,反应不能充分进行,羟甲基含量较低;随着反应温度的升高,催化剂活性增强,反应物可以进行充分反应,羟甲基含量上升;随着温度的继续增加,自缩聚反应占据主导地位,同

时羟甲基被消耗导致含量降低。

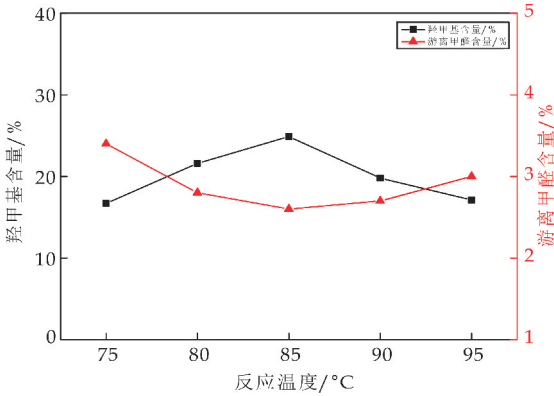


图 3 反应温度对树脂中游离甲醛含量和羟甲基含量的影响

反之,图 3 中游离甲醛的含量随温度的升高呈现出先下降后上升的趋势,反应温度为 85 °C 时,游离甲醛含量最小。这是因为反应温度较低时,甲醛转化率低,游离甲醛含量较高;反应温度升高时,增大了其反应活性,甲醛含量下降;当反应温度继续升高,自缩聚反应程度增加,游离甲醛含量增大。

2.2.3 反应时间对树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响规律。

反应时间是指两步催化加入所有单体后最后的反应时间。在反应温度 85 °C、 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})=1:2$ 、催化剂用量为甲醛和苯酚总质量的 5% 条件下,探讨不同反应时间对水溶性酚醛树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响。

从图 4 可以看出,羟甲基含量随反应时间的增加呈现出先增加后较小的趋势,当反应时间为 30 min 时,羟甲基含量最大。这是因为反应初期催化时间短,苯酚参与反应位点活性小,反应程度较小,羟甲基含量较低;随着反应时间的增加,苯酚被充分活化,反应程度增加,羟甲基含量增加;继续增加反应时间,自缩聚反应程度增大,羟甲基含量减小。

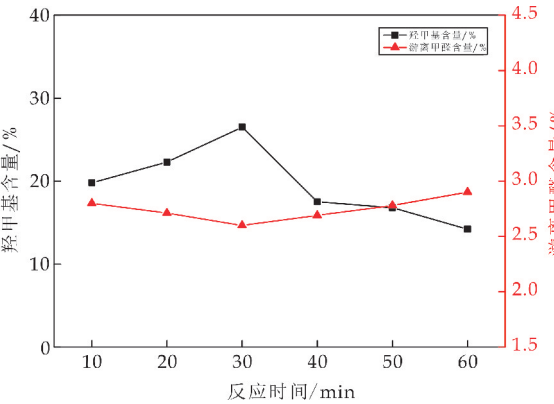


图 4 反应时间对树脂中游离甲醛含量和羟甲基含量的影响

反之,图 4 中游离甲醛含量先下降后上升,当反应时间为 30 min 时,游离甲醛含量最低。继续反应,自缩聚反应处于有利地位,游离甲醛含量增大。

2.2.4 催化剂用量对树脂中羟甲基和游离甲醛含量的影响

在反应时间 30 min、反应温度 85 °C、 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})=1:2$ 条件下,探讨不同催化剂用量对水溶性酚醛树脂中羟甲基含量和游离甲醛含量的影响。

从图 5 可以看出,随催化剂用量的增加,羟甲基含量先增大后减小,催化剂用量为达到 5% 时,羟甲基含量最大。由于催化剂用量过少,苯酚不能被充分活化,反应程度较低,羟甲基含量低;随着催化剂用量的增加,反应程度逐渐增大,羟甲基含量呈上升趋势;当催化剂过量时,苯酚活性位点反应完全,有利于自缩聚反应的进行,羟甲基含量降低。

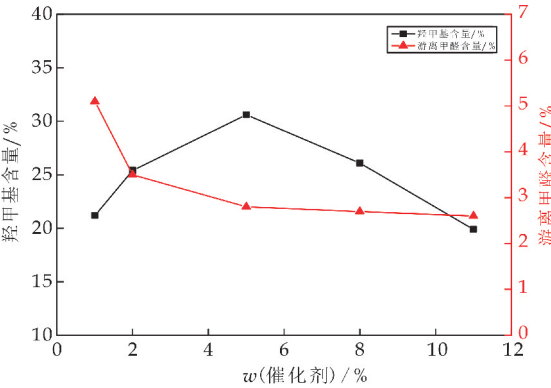


图 5 催化剂用量对树脂中游离甲醛含量和羟甲基含量的影响

反之,游离甲醛含量先下降后趋向于平缓。这是因为催化剂用量的增加可提高苯酚与甲醛反应的几率,生成的羟甲基苯酚在碱性环境下较稳定,可持续与甲醛反应生成多羟甲基酚,呈现出游离甲醛含量随着催化剂用量的增加逐渐降低的趋势;当催化剂过量时,生成较多的羟甲基,利于自缩聚反应进行,甲醛含量降低趋势趋于平缓。

2.3 合成工艺优化

对反应时间、反应温度、 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})$ 及催化剂用量取值,设计出 4 因素 3 水平正交试验对水溶性酚醛树脂的合成工艺进行优化。表 1 为实验因素及水平,表 2 为实验设计及结果。

表 1 设计实验因素及水平

水平	因素			
	A(温度) /°C	B(时间) /min	C [w(催化剂)]/%	D[n(苯酚): n(甲醛)]
1	80	20	2	1:1
2	85	30	5	1:2
3	90	40	8	1:3

由表 2 中 K 值和 R 值可知,影响水溶性酚醛

树脂中羟甲基含量的 4 个因素的强弱顺序为: $D>A>B>C$,即 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})>\text{反应温度}>\text{反应时间}>\text{催化剂用量}$,反应较优组合为 $A_2B_3C_1D_2$.由此可得出水溶性酚醛树脂的合成较佳工艺条件为:反应温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 30 min 、催化剂用量 2% 、 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛})=1:2$,在此反应条件下,羟甲基的含量可以达到 32.2% .

表 2 $L_9(3)^4$ 实验设计及结果

编号	A	B	C	D	羟甲基含量/%
1	1	1	1	1	29.90
2	1	2	2	2	28.36
3	1	3	3	3	22.97
4	2	1	2	3	23.49
5	2	2	3	1	28.84
6	2	3	1	2	32.23
7	3	1	3	2	27.78
8	3	2	1	3	21.51
9	3	3	2	1	28.53
K_1	27.08	27.06	27.88	29.09	—
K_2	28.19	26.24	26.79	29.46	—
K_3	25.94	27.91	26.53	22.66	—
R	2.25	1.67	1.35	6.80	—

2.4 验证实验

在表 2 得到的最佳组合下,对合成水溶性酚醛树脂工艺参数的稳定性进行了验证,结果如表 3 所示.由表 3 可知,在上述最佳工艺条件下,酚醛树脂的羟甲基含量为 32.22% ,相对标准偏差 RSD 值为 0.78% ,说明正交试验所得结果稳定、可靠,确为合成水溶性酚醛树脂的最佳工艺条件.

表 3 验证实验结果

序号	产率/%
1	32.28
2	31.97
3	32.41
平均值	32.22
RSD/%	0.78

2.5 水溶性酚醛树脂的稳定性

如表 4 所示,采用两步碱催化法合成的水溶性酚醛树脂用作油田调剖堵水聚合物交联剂的基础是具备较强的水溶性,然而水溶性酚醛树脂本身存在的自缩合反应会随着存贮时间使酚醛树脂缓慢固化,影响水溶性酚醛树脂的稳定性,同时存贮环境的温度也会加快其自缩合反应,严重影响其存贮稳定性.因此,水溶性酚醛树脂应在较低环境下存贮, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下能够保存 840 h ,当存贮温度达到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,保存时间仅为 6 h .

表 4 水溶性酚醛树脂的稳定性

温度/ $^{\circ}\text{C}$	20	30	40	50
保存时间/h	840	456	50	6

2.6 聚合物/酚醛树脂凝胶及成胶机理分析

2.6.1 羟甲基水溶性酚醛树脂交联聚丙烯酰胺溶

液

反应原理如图 6 所示:

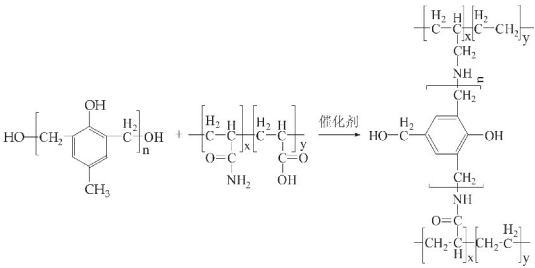


图 6 水溶性酚醛树脂与 HPAM 的交联反应原理

本文主要反应机理是水溶性酚醛树脂中的 CH_2OH 基团和 HPAM 溶液中的 $-\text{CONH}_2$ 基团发生脱水缩合反应,形成三维网状结构.所以水溶性酚醛树脂中的羟甲基含量越高,对交联反应中脱水缩合反应越有利.

2.6.2 凝胶的 SEM 表征结果

将凝胶冷冻干燥后用扫描电镜对其结构进行分析.从图 7 所示的 SEM 图可以看出,该体系的结构呈现出大小不一的三维网状结构,存在很多交联点,证明该体系交联成功,形成了弱凝胶.

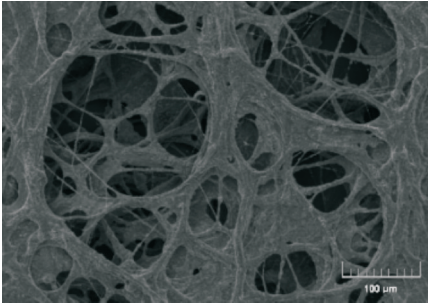


图 7 弱凝胶体系的 SEM 图

2.6.3 XPS 分析

将 HPAM-酚醛树脂发生交联反应得到的弱凝胶经冷冻干燥后,采用 XPS 对其交联机理进行分析,其结果如图 8 所示.

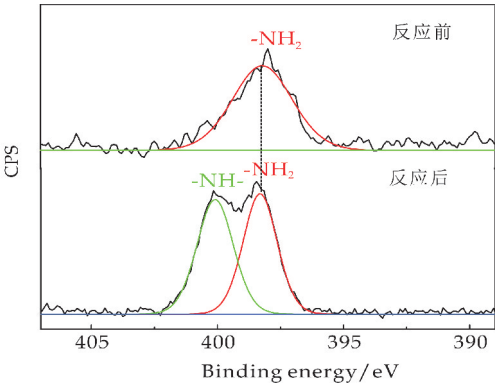


图 8 HPAM 交联前与交联后 XPS 扫描谱图

图 8 为 HPAM-酚醛交联体系反应前与反应后的 XPS N1s 分峰图.从图中可以看出,N 元素的出峰可以被分成两部分,交联前体系谱图中 398.3 eV 为伯胺基团的特征峰,400 eV 左侧峰不明显,交联后体系的谱图中 400.1 eV 为仲胺基团的特征峰,398.3 eV 为伯胺基团的特征峰,对峰面积进行积分,仲胺基团的特征峰峰面积显著增大,这种变化表明体系伯胺的量在减少,仲胺的量在增大,说明在交联反应中伯胺转化仲胺(—NH—),HPAM 与水溶性酚醛树脂发生了交联反应,HPAM 分子中的伯胺与酚醛树脂中的羟甲基脱水缩合形成仲胺^[15].

在水溶性酚醛树脂交联剂、HPAM 聚合物溶液体系中,水溶性酚醛树脂交联剂的—CH₂OH 基团和 HPAM 溶液中的—CONH₂ 基团在体系中经过动力学和热力学运动相遇发生脱水缩合反应,形成具备三维网络结构的交联聚合物,水分子被包裹到网络结构中形成具有一定粘弹性的凝胶.

2.7 封堵性能评价

测定三根不同渗透率人造岩心的水相渗透率;在一定压力下注入定量的调剖剂,使弱凝胶充分吸附于岩石孔隙的表面,用水驱替岩心,测定人造岩心堵后水相渗透率,计算岩心堵塞率.

如表 5 所示,测定三根不同渗透率的岩心驱替前和驱替后水相渗透率,驱替后水相渗透率有大幅度下降,对高渗透岩心封堵率达到 87%,对渗透率在 800~2500×10⁻³ μm² 岩心的封堵率在 75%以上.合成凝胶对岩心有较好的封堵效果.

表 5 凝胶对不同岩心封堵率的测定

岩心 编号	长度 /cm	直径 /cm	水相渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)		封堵率 /%	残余阻 力系数
			堵前	堵后		
1#	9.8	2.5	2 406	312	87.0	7.71
2#	9.9	2.5	1479	318	78.5	4.65
3#	9.9	2.5	804	248	69.1	3.24

3 结论

(1)以苯酚和甲醛为原料,合成了羟甲基水溶性酚醛树脂.以羟甲基含量为指标,探讨了各因素的影响.结果表明,合成水溶性酚醛树脂的较佳工艺条件为反应温度 85 ℃、反应时间 30 min、催化剂用量 2%、n(苯酚):n(甲醛)=1:2,在此反应条件下羟甲基含量可达 32.2%.

(2)设计了正交试验表,得到各因素对水溶性酚醛树脂羟甲基含量影响程度从大到小顺序为:n

(苯酚):n(甲醛)>反应温度>反应时间>催化剂用量,反应较优组合为 A₂B₃C₁D₂.

(3)采用了红外和 XPS 对其与 HPAM 成胶的交联机理进行了分析,结果表明,HPAM 分子中的伯胺与酚醛树脂中的羟甲基脱水缩合形成仲胺,酚醛树脂与 HPAM 发生交联反应.

参考文献

[1] 郭 睿,王 宁,韩 双,等.羟甲基木质素磺酸钠对聚丙烯酰胺弱凝胶的改性[J].应用化工,2019,48(4):870-873,887.

[2] Wang Z Q,Gao S,You J,et al. Synthesis and application of water-soluble phenol-formaldehyde resin crosslinking agent[C]// Iop Conference Series. Bangkok: Earth & Environmental Science,2017:1-5.

[3] Wu J Y,Qian X L,Yu P Z. Synthesis and performances of water-soluble phenolic resin[J]. Advanced Materials Research,2014,1 049-1 050:129-132.

[4] 邱 玲,蒲万芬,张 晶.改进型酚醛树脂交联剂的合成与成胶性能[J].精细石油化工进展,2011,12(8):15-18.

[5] 孙 磊,徐鸿志,郝志伟,等.一种新型堵水调剖用酚醛交联剂的研究[J].化工进展,2017,36(9):3 400-3 406.

[6] 王宇宾,孙 磊,张贵清,等.一种复合交联剂的制备及性能评价[J].化工进展,2017,36(2):683-688.

[7] 罗翠锐,翁 凌,吴 化,等.低游离醛高羟甲基水溶性酚醛树脂的制备[J].绝缘材料,2010,43(2):5-8.

[8] 吴嘉恩,刘自力,彭 斌,等.高羟甲基低游离醛含量甲阶酚醛树脂的合成[J].材料研究与应用,2010,4(4):473-479.

[9] Feng Yao. A method for preparation of resole containing low methylol group[J]. Research of Materials Science, 2014,3(4):69-73.

[10] Lei X,Xu G L,Yang J,et al. Study of molecular structure of water-soluble phenolic resin with different molecular weight by infrared spectrum[J]. Advanced Materials Research,2014,900:15-19.

[11] 钱晓琳,吴文辉,于培志,等.用作弱凝胶交联剂的水溶性酚醛树脂的合成[J].油田化学,2005,22(3):241-244,261.

[12] GB/T 14074.17-1993.木材胶粘剂及其树脂检验方法-羟甲基含量测定法[S].

[13] GB/T 32684-2016.塑料酚醛树脂游离甲醛含量的测定[S].

[14] 孙立梅,李明远,彭 勃,等.水溶性酚醛树脂的合成与结构表征[J].石油学报(石油加工),2008,24(1):63-68.

[15] 宋新旺,刘 坤,何冬月,等.三羟甲基苯酚与部分水解聚丙烯酰胺成胶机理研究[J].高分子学报,2009(9):903-908.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0087-06

氟钛改性聚丙烯酸酯乳液的制备及其成膜性能

李培枝, 刘红艳, 王江涛

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用无皂乳液聚合工艺,以 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)为助溶剂,在引发剂的作用下,以 MMA(甲基丙烯酸甲酯)、ES(乙烯基磺酸钠)、BA(丙烯酸丁酯)、FM(全氟烷基乙基丙烯酸酯)为主要单体,与 KH570(γ -甲基丙烯酰氧乙基三甲氧基硅烷)改性后的纳米 TiO_2 共聚,合成了阴离子型氟钛改性聚丙烯酸酯复合乳液.利用红外光谱、核磁共振氢谱、紫外光谱、原子力显微分析、热重分析等测试乳液及乳胶膜性能.结果表明,复合乳液稳定性良好;纳米 TiO_2 和氟的加入提高了聚合物涂膜的疏水疏油性能且增加了热稳定性和力学性能;将乳液用于纸张表面施胶,表面施胶后的纸张对水接触角达到 138.1° ,对油接触角达到了 124.7° ,说明氟和钛的引入提高了涂膜表面的防水防油性能.

关键词:聚丙烯酸酯;无皂;全氟单体;纳米 TiO_2
中图分类号:TQ317.4 **文献标志码:**A

Preparation and film properties of polyacrylate emulsion modified by fluoro and titanium

LI Pei-zhi, LIU Hong-yan, WANG Jiang-tao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Anionic polyacrylate composite emulsion modified by fluorotitanium was synthesized through soap free emulsion polymerization with DMF (N,N-two methyl formamide) as cosolvent,under the action of initiator,monomer MMA (methyl methacrylate),ES (sodium vinyl sulfonate),BA (butyl acrylate) and FM (perfluoroalkyl ethyl acrylate) are the main monomers,and react with the nano TiO_2 modified by KH-570(γ -methacryloxyethyl trimethoxysilane). The properties of emulsion and latex film were tested by IR, ^1H -NMR、UV、Atomic force microanalysis,and TG analysis. The results show that the composite emulsion had good stability. The addition of nano TiO_2 and fluorine improved the hydrophobic and oil-thinning properties and increased the thermal stability and mechanical properties of polymer coatings. Finally,the emulsion was applied to the surface sizing of the paper. The contact angle of water and oil reached 138.1° and 124.7° respectively after surface sizing, which indicated that the introduction of fluorine and titanium improved the waterproof and oil-proof properties of the paper surface.

Key words:polyacrylate; soap-free; perfluorinated monomer; nano TiO_2

* 收稿日期:2019-12-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51373091);陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JM2017);陕西省重点实验室科研计划项目(18JS013)

作者简介:李培枝(1982—),女,河北辛集人,讲师,博士,研究方向:精细高分子助剂

0 引言

聚丙烯酸酯的耐化学性和耐候性等性能优异,且其乳液成膜性好、施工性好、涂膜耐碱、无污染等^[1],同时价格相对便宜^[2],这些优点使它得到广泛应用.然而其耐热性、耐油性、耐沾污性^[3]等相对较差,在一定程度上限制了其应用^[4],因此还需进一步的优化.

纳米 TiO_2 因其催化活性高,抗氧化能力强^[5],同时又具备独特的抗菌性和自清洁能力^[6],已被广泛应用于抗菌涂料等领域^[7].在纳米 TiO_2 粒子表面引发聚合形成氟碳聚合物,有望改善复合乳胶膜的硬度和热稳定性等,提高材料性能^[8].但是,纳米 TiO_2 粒子也存在分散性差、与基体的附着力差^[9]等缺点,在一定程度上限制了其发展.因此本实验主要研究如何结合含氟聚丙烯酸酯和纳米 TiO_2 的优点来提高材料性能.

本课题借助无皂乳液聚合的方式^[10],将纳米 TiO_2 粒子和氟原子接枝到聚丙烯酸酯共聚物中,制备有机-无机复合乳胶粒子^[11].调控乳液聚合和固化过程中纳米粒子的聚集和分散平衡^[12],增加涂膜表面的粗糙度,提高涂膜疏水性能,制得高硬度的乳胶涂料,改善涂料的力学性能,可有效提升涂膜的防水防油性,能广泛应用于纸张、织物、涂料等领域^[13].

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

1.1.1 主要试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),成都远成长青生物科技有限公司;全氟辛基乙基丙烯酸酯(FM)、丙烯酸丁酯(BA),上海曙灿实业有限公司;乙烯基磺酸钠(ES),上海扬东化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),南京品有道化工科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),广州祖明贸易有限公司;氨水,泰兴市苏荣助剂厂;钛酸丁酯(TBOT),武汉市森迪泰科技有限公司;3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570),广州凯绿葳化工有限公司;过硫酸钾(KPS),天津中和盛泰化工有限公司;自制去离子水.以上试剂除 FM 和 TBOT 为化学纯外,其余均为分析纯.

1.1.2 主要仪器

傅立叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;ADVANCEIII 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 BRUKER 公司;UV-2550 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;LSA100 型接触角表面分析仪,

德国 LAUDA Scientific 公司;5400 型原子力显微镜,安捷伦科技有限公司;原子力显微镜,安捷伦科技有限公司;TGA Q500 型热重分析仪,美国 TA 公司;KYKY1000B 型扫描电子显微镜,中科院仪器厂.

1.2 氟钛改性聚丙烯酸酯乳液的合成工艺

将一定量的 MMA、BA、FM、ES 单体按比例加入带搅拌装置和冷凝管的干燥三口烧瓶中,再加入助溶剂 DMF 及单体总量 0.5% 的油性引发剂(AIBN).在回流冷凝升温同时匀速搅拌试剂进行反应.1 h 后降温至 40 °C,加半管氨水调节体系 pH 至碱性,再加入一定质量比的 KH570 和 TBOT.升温至 80 °C,反应 1 h 后加去离子水进行高速分散水乳化.然后,在反应进行时向体系中滴加 KPS 的水溶液,滴加 2 h 后反应过程结束.最终制得固含量为 25%,稳定的淡黄色复合乳液.

1.3 结构与性能分析

1.3.1 乳液的稳定性测试

离心稳定性、贮存稳定性、冻融稳定性和稀释稳定性均按合成树脂乳液试验方法(GB-T11175-2002)进行测试.

1.3.2 聚合物的红外(FT-IR)分析

用傅立叶变换红外光谱仪,KBr 涂膜法对聚合乳液结构进行测定.

1.3.3 聚合物的核磁谱图分析

H-NMR 谱由核磁共振波谱仪测定, CDCl_3 作溶剂,TMS 作内标.

1.3.4 乳液的紫外可见吸收光谱分析(UV)

用紫外可见分光光度计,测定紫外光透过率.

1.3.5 乳胶膜的接触角测试(CA)

采用接触角表面分析仪,在室温下测定乳胶膜对二碘甲烷及水的接触角.用微注射器排出滴液,在液滴将要滴落时用乳胶膜承接,拍照并记录数据.

1.3.6 乳液的原子力显微镜分析(AFM)

在室温下用 AFM 观察乳胶膜的表面形貌,研究其粗糙度机理.

1.3.7 乳胶膜热重分析(TGA)

用热重分析仪,在加热速度为 10 °C/分钟,温度范围 25 °C~600 °C,氮气氛围下对所得乳胶膜进行热失重测试并对其结果进行分析.

1.3.8 乳胶膜的相关性能测试

涂膜的制备:将一定质量的复合乳液倒入聚四氟乙烯板中,室温下挥发水分充分干燥,再将涂膜置于 60 °C 恒温烘箱中烘 48 h,干燥成厚度约 1 mm 的膜,取出后存于干燥自封袋中供测试.

膜吸水率测试:将涂膜裁成长 25 mm 正方形样品,准确称量记录质量为(m_1),再将其浸没于水中. 24 h 后取出用滤纸迅速擦干表面,准确称取其质量记为(m_2). 吸水率按公式(1)计算:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \tag{1}$$

乳胶膜的硬度测试:按照文献[14]中的方法对共聚物乳胶膜硬度进行测定.

1.3.9 乳胶膜的扫描电子显微镜(SEM)

用扫描电子显微镜观察聚合物乳液成膜后乳胶膜表面形貌与结构.

1.3.10 施胶方式

取一定量的复合乳液于烧杯中,加水稀释到 0.5%再加入适量交联剂,搅拌 3 min. 将原纸一端固定在涂布机并铺展,然后开动施胶辊,施胶剂均匀分布在纸上,压平后将其放入烘箱中,设置温度为 110 ℃,干燥 10 min 后取出.

2 结果与讨论

2.1 乳液的稳定性分析

在最佳聚合条件下制备出的复合乳液,存放三个月,无结皮、分层和破乳现象,也无沉淀产生,乳液的贮存稳定性良好. 将乳液稀释至 3 wt%后存放 72 h,不分层,且无破乳现象,也无沉淀产生,说明乳液稀释稳定性较好. 利用台式离心机以 3 000 r/min 的速度离心处理 30 min,乳液未出现絮凝和凝胶,说明乳液离心稳定性达标. 在冰箱中-20 ℃冷冻 24 h,再于常温下融化 12 h,经冻融三次,乳液不发生增稠或凝胶,说明乳液冻融稳定性达标.

2.2 红外光谱分析

图 1 中曲线 a、b、c 分别是聚丙烯酸酯、含氟聚丙烯酸酯、氟钛改性聚丙烯酸酯乳胶膜的红外谱图. 在三条曲线中,1 725 cm^{-1} 和 3 000~2 800 cm^{-1} 处为丙烯酸酯类单体中的羰基和亚甲基的强伸缩振动吸收峰. 与谱线 a 相比,谱线 b 中出现 1 400~1 200 cm^{-1} 处的- CF_3 的伸缩振动吸收峰,这表明氟已被聚合到复合乳液中. 谱线 c 中 700~750 cm^{-1} 处的吸收峰,为 Ti-O 键伸缩振动峰,表明纳米 TiO_2 已被接枝在了聚合物链段上. 但谱图上的 Ti-O 键的吸收峰强度较弱,这可能是 TiO_2 自身在红外区中的吸收强度较弱造成. 566 cm^{-1} 处的峰,是 ES 结构中磺酸基的特征吸收峰. 在 1 120~1 000 cm^{-1} 范围以内出现了 Si-O-Si 键的特征吸收峰,这可能是少量硅烷偶联剂 KH-570 在水解生成硅羟基后,自身分子之间先进行缩合,形成聚合物,进而再与 TiO_2 反应所致.

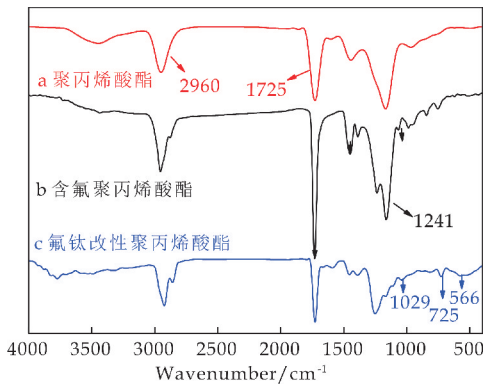


图 1 乳胶膜的 FT-IR 谱图

2.3 核磁谱图分析(NMR)

图 2 为氟钛聚合物的¹H-NMR 核磁谱图. 在位移 δ (7.26 ppm)处为溶剂氘代氯仿的吸收峰. 在 δ (1.32 ppm)、 δ (3.59 ppm)处分别对应甲基丙烯酸甲酯中 C-b 和 C-c 上质子的吸收峰,同时 δ (1.32 ppm)还是改性纳米 TiO_2 中 C-q 上的质子吸收峰;在化学位移 δ (4.03 ppm)处对应丙烯酸丁酯链段上 C-e、全氟烷基中的 C-i 和改性纳米 TiO_2 中的 C-m 上的质子吸收峰; δ (1.55 ppm)对应 C-f、C-j、C-n 上质子的吸收峰;在 δ (1.41 ppm)、 δ (1.05 ppm)处分别为丙烯酸丁酯中 C-g、C-h 上的质子吸收峰;在 δ (0.69 ppm)、 δ (3.46 ppm)处分别为 C-o、C-p 上的质子吸收峰. 在 δ (2.37 ppm)处为聚丙烯酸酯主链上 C-a, r, u, s, w, k, j 上的质子吸收峰;在 δ (2.29 ppm)处为 C-d, t 的吸收峰,在 δ (2.81 ppm)处为 C-v 的吸收峰. 核磁谱图分析表明合成了氟钛改性聚合物.

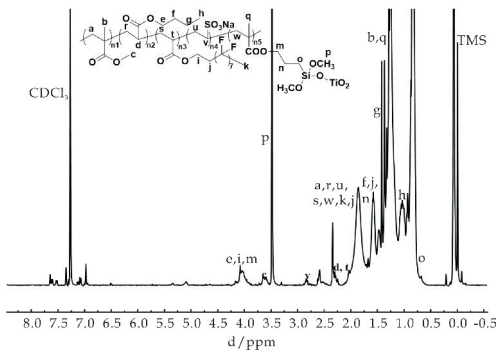


图 2 聚合物的¹H-NMR 谱图

2.4 乳胶膜的紫外可见吸收光谱

图 3 为聚丙烯酸酯和氟钛改性聚丙烯酸酯复合乳胶膜的紫外光透过率曲线. 相同光波长时,氟钛改性聚丙烯酸酯乳胶膜的光透过率远低于未改性乳胶膜. 且在低于 400 nm 的波长范围内氟钛改性复合乳胶膜曲线下降速度相对较慢. 这是因为紫

外光照射时, 纳米二氧化钛价带电子跃迁至导带, 引起强烈紫外吸收.

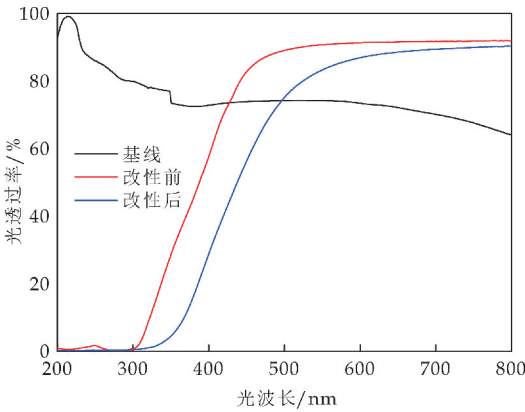
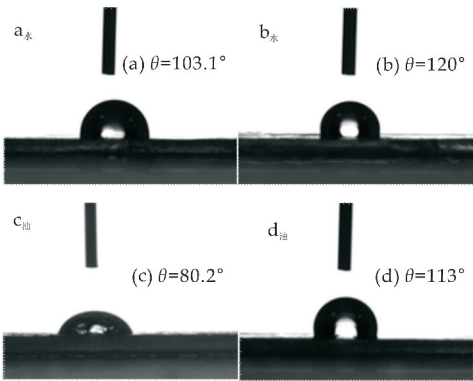


图 3 乳胶膜的紫外光透过率

2.5 乳胶膜接触角分析

图 4 分别为氟钛改性前后聚丙烯酸酯乳胶膜对水、氟钛改性前后聚丙烯酸酯乳胶膜对二碘甲烷的接触角照片. 对比两组照片可得出, 在氟单体和纳米 TiO_2 加入之后, 乳胶膜对二者的接触角明显变大, 表明涂膜防水防油性得到大幅提升. 改性纳米 TiO_2 的引入, 使含氟基团更易迁移至涂膜表面, 降低膜表面自由能. 同时氟原子在锯齿状的碳-碳键上成螺旋状排列, 可以屏蔽外界因素影响而对聚合物链段起到保护作用. 增大其对水和油的接触角, 提高防水防油性及其他相关性能.



(a)、(c)改性前 (b)、(d)改性后
图 4 乳胶膜的接触角照片

2.6 乳液的原子力显微镜分析 (AFM)

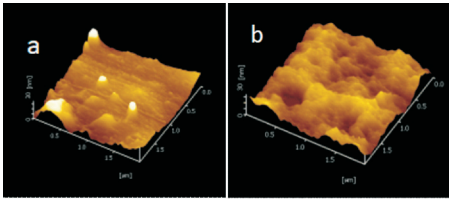
表 1 为钛改性前后乳胶膜的表面粗糙度数值. 表中数据分别为: R_a 粗糙度; $P-V$ 高低差; RMS 均方根粗糙度; Rz_{10} 点平均粗糙度.

表 1 乳胶膜的粗糙度

乳胶膜	R_a/nm	RMS/nm	Rz_{10}/nm	$P-V/\text{nm}$
含氟	2.54	3.228	14.19	18.14
含氟钛	2.68	3.753	30.37	34.43

图 5 分别为钛改性前后含氟聚丙烯酸酯乳胶膜的 AFM 图. 结合表 1 与图 5(a)、(b)可以看出, 复合

乳胶膜表面粗糙度较大, 微相分离程度较高. 从氟的特征来看, 是因为含氟单体的硬段部分内聚能较高, 使这部分表现为凸起, 软段部分造成表面凹下. 这种微相结构的分离, 增强了乳胶膜的疏水性能. 又因 F 原子极高的电负性, 使周围电负性低的原子易极化, 与其形成氢键. 氢键的形成使硬段结合的更加紧密, 其机械性能得到进一步提升. 从纳米 TiO_2 来看, 引入纳米 TiO_2 使乳胶膜的粗糙度值提升了 0.14 nm, 使其表面粗糙度再一次增大.



(a) 钛改性前 (b) 钛改性后
图 5 乳胶膜的 AFM 图

2.7 乳胶膜的热失重 (TG)

图 6 为氟钛改性前后聚丙烯酸酯乳胶膜的热重图. 由图 6 可以看出, 曲线 a 和 b 达最大失重速率时温度均为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前, a 的失重率比 b 快, 且在相同失重率时复合乳胶膜所需温度较聚丙烯酸酯膜温度更高. 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后, 复合乳胶膜的成膜残余率远高于丙烯酸酯. 以上现象表明, 氟和纳米 TiO_2 的存在增强了共聚物的热稳定性. 一是因为键能极大的 $\text{C}-\text{F}$ 键的引入, 使乳胶膜的耐热性有所提高. 二是因为纳米 TiO_2 作为无机物, 自身具有优良的耐热性. 水解后纳米 TiO_2 与 KH570 发生缩合反应, 纳米 TiO_2 表面羟基被烷氧基取代, 引入不饱和烯烃, 通过共价键与聚丙烯酸酯链接在一起, 以纳米 TiO_2 为节点产生交联, 增加了大分子链段的刚性, 阻止热分解的过程中热量的传递, 限制了被接枝分子链段的运动, 延缓了其降解速度, 提高了聚合物的热稳定性、耐老化性.

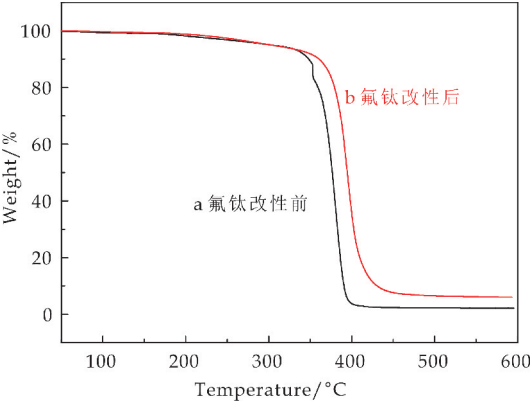


图 6 氟钛改性前后聚丙烯酸酯
乳胶膜的 TG 曲线

2.8 力学性能分析

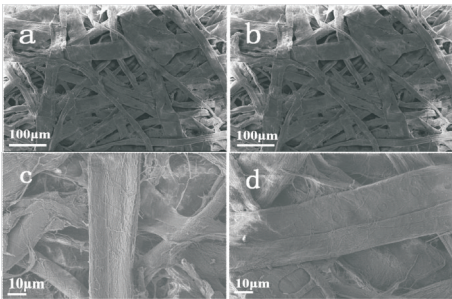
为了进一步探讨涂膜的力学性能,表 2 显示了不同 $m(\text{MMA})/m(\text{BA})$ 比例下涂膜的铅笔硬度和吸水率.从表中可以看出,涂膜的铅笔硬度随着软单体 BA 的增加而不断变小,从 3H 下降到 B,而吸水率变大.这是因为复合乳液结合了刚性组分 MMA 与软性 BA 组分,提高软单体的含量相当于降低了硬单体含量,而硬段具有硬度高、耐水性好、强度高的特性.同时 BA 的玻璃化温度 $T_g(-55\text{ }^{\circ}\text{C})$ 较低,降低共聚物膜的成膜温度的同时使得干燥后所形成的共聚物膜表面粘性增大,涂膜柔软,水汽透过率高.所以选择的最佳配比为 $m(\text{MMA}):m(\text{BA})=1:1$.

表 2 不同 $m(\text{MMA})/m(\text{BA})$ 配比时涂膜的相关力学性能

$m(\text{MMA})/m(\text{BA})$	1/0	2/1	1/1	1/2	0/1
铅笔硬度	3H	3H	3H	2H	B
吸水率/%	—	3.4	2.5	4.7	7.2

2.9 纸张扫描电子显微镜分析

图 7(a)、(b)分别为放大 200 倍时施胶前后纸张的 SEM 图,(c)、(d)分别为放大 1 000 倍时施胶前后的纸张表面的 SEM 图.可以看出,施胶前的纸张表面粗糙,纤维疏松、纤维之间空隙多而大,沟壑明显.而施胶后的纤维表面空隙被填满而变得更加平整.同时纸张被乳胶膜紧紧包覆,使得纸张表面较为光滑.又由于聚合物链段上含氟基团中氟原子会向表面扩散,排列在膜与空气交界处,降低膜表面自由能,结合薄膜上分布的纳米 TiO_2 微粒的粗糙结构,使施胶后的织物表现为良好的防水防油性.这也表明施胶剂与纸纤维结合性比较好.

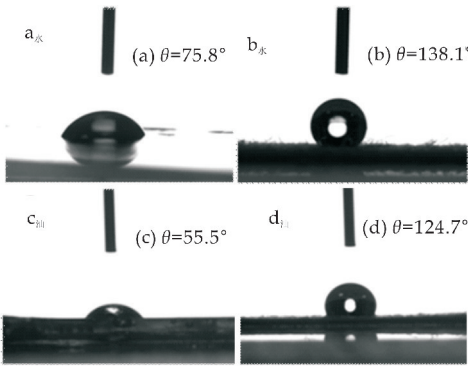


(a)、(c)施胶前 (b)、(d)施胶后

图 7 纸张表面的 SEM 照片

2.10 纸张防水防油性测试

图 8(a)、(b)分别为施胶前后纸张对水的接触角,(c)、(d)分别为施胶前后纸张对油的接触角.对比图片可以看出,施胶后纸张对水和油的接触角分别增大 62.3° 和 69.2° ,这是因为施胶后纸张表面存在纳米级的粗糙结构,极大地提高了纸张的防水防油性,达到了预期效果.



(a)、(c)施胶前 (b)、(d)施胶后

图 8 表面施胶前后纸张对水和 CH_2I_2 的接触角照片

3 结论

通过无皂乳液聚合法,制得了性能稳定的氟钛改性聚丙烯酸酯纳米乳液.同时,对乳液进行稳定性分析得出乳液各项稳定性都达标.研究结果表明:

- (1)氟和纳米 TiO_2 的引入增强了共聚物的热稳定性.使复合乳胶膜表面粗糙度大,凹凸程度高.同时显著提升了涂膜的防水防油性,使聚合物乳胶膜对水和二碘甲烷的接触角分别为 120° 和 113° .
- (2)复合乳液用于表面施胶时,施胶后纸张对水和二碘甲烷的接触角明显增大.表明氟和钛的引入提升了聚合物膜的防水防油性.纸张的 SEM 也表明,施胶后乳胶膜中纳米 TiO_2 和氟原子的存在使纸张纤维表面排列紧密、较为光滑,且具有防水防油性.

参考文献

[1] Cui X,Zhong S,Wang H. Emulsifier-free core-shell polyacrylate latex nanoparticles containing fluorine and silicon in shell[J]. Polymer,2007,48(25):7 241-7 248.

[2] Zhao F,Zeng X,Li H,et al. Preparation and characterization of nano- SiO_2 /fluorinated polyacrylate composite latex via nano- SiO_2 /acrylate dispersion[J]. Colloids and Surfaces A,2012,396:328-335.

[3] Wei X,An Q,Hao L,et al. Synthesis and properties of cationic fluorinated polyacrylate soap-free latex [J]. Fine Chemicals,2013,50(6):670-677.

[4] 马英子,肖新颜. 核壳型纳米 SiO_2 /含氟聚丙烯酸酯复合乳液的合成与表征[J]. 化工学报,2011,62(4):1 143-1 149.

[5] Zhou J,Cui Y,Wang L,et al. Synthesis of nano- TiO_2 /fluorinated polyacrylate core-shell latex and its application in fabric finishing [J]. Polymer Composites, 2018, 39 (12):4 467-4 476.

- [6] Zhao F, Zeng X, Li H, et al. Preparation of fluorinated polyacrylate composite latex within situgenerated nano-silica dispersion and film durability[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(10): 775-784.
- [7] Murashkevich A N, Chechura K M, Novitskaya M S, et al. Synthesis and physicochemical and electrorheological properties of modified nanodisperse titanium dioxide[J]. Inorganic Materials, 2018, 54(12): 1 223-1 230.
- [8] Yang F, Yang W, Zhu L, et al. Preparation and investigation of waterborne fluorinated polyacrylate/silica nanocomposite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 95: 1-7.
- [9] Wei Y, Zhu L, Chen Y. Spherical and core-shell fluorinated polyacrylate latex particles: Preparation and characterization[J]. Colloid & Polymer Science, 2015, 293(8): 2 349-2 357.
- [10] Onur Yilmaza, Catalina N, Cheaburu, et al. On the stability and properties of the polyacrylate/Na-MMT nanocomposite obtained by seeded emulsion polymerization[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(10): 1 683-1 695.
- [11] 刘国军, 张桂霞, 曾汉民, 等. 聚合工艺对纳米 SiO_2 在原位乳液聚合中分散性的影响[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(7): 1-4.
- [12] Kang L, An Q, Wang Q, et al. Preparation and application of siloxane modified fluorinated polyacrylate emulsion [J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(1): 1-4, 12.
- [13] 周建华, 段 昊, 马玉蓉, 等. 纳米 SiO_2 /有机氟改性聚丙烯酸酯无皂乳液的合成及应用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 39-44.
- [14] 黄秉升. 涂膜硬度及其测定方法[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(1): 35-37, 40.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 73 页)

- [2] 徐志贤. 聚乙烯基新型嵌段和接枝共聚物的合成与表征 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [3] Zhou Q, Wang A, Dai L, et al. Cleavable polybutadiene rubber: A versatile precursor to hydroxyl-terminated or multi-hydroxyl polybutadiene and polyethylene[J]. Polymer, 2016, 107: 306-315.
- [4] Rao B N, Yadav P J P, Malkappa K, et al. Triazine functionalized hydroxyl terminated polybutadiene polyurethane: Influence of triazine structure[J]. Polymer, 2015, 77: 323-333.
- [5] Amrollahi M, Sadeghi G M M, Kashcooli Y. Investigation of novel polyurethane elastomeric networks based on polybutadiene-ol/polypropyleneoxide mixture and their structure-properties relationship [J]. Materials & Design, 2011, 32(7): 3 933-3 941.
- [6] 魏梦娟, 章 琦, 张航天, 等. 通过正离子聚合原位制备聚谷氨酸苄酯-g-(聚四氢呋喃-b-聚异丁烯)/银纳米复合材料及其性能研究[J]. 高分子学报, 2018, 18(4): 464-474.
- [7] Zhu X, Fan X, Zhao N, et al. Influence of mono-lithium based initiators with different steric volumes on 1,4 unit content of hydroxyl terminated polybutadiene using anionic polymerization [J]. RSC Advances, 2017, 7(83): 52 712-52 718.
- [8] 姜柏羽, 刘振学, 贺爱华. 聚烯烃合金的研究进展(II)——分级方法、结构调控与性能[J]. 高分子通报, 2016(1): 9-16.
- [9] Lotti L, Coiai S, Ciardelli F, et al. Thiolene radical addition of Lcysteine derivatives to low molecular weight polybutadiene[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2010, 210(18): 1 471-1 483.
- [10] Madaan N, Terry A, Harb J, et al. Thiol-ene-thiol photo-functionalization of thiolated monolayers with polybutadiene and functional thiols, including thiolated DNA[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46): 22 931-22 938.
- [11] DeLuca L T, Galfetti L, Maggi F, et al. Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: Performance, mechanical properties, and pollution[J]. Acta Astronaut, 2013, 92(2): 150-162.
- [12] Xu Z, Liu Y, Guo S, et al. Novel polyethylene-b-polyurethane-b-polyethylene triblock copolymers: Facile synthesis and application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(6): 42 967.
- [13] Zhang W B, Fan X D, Tian W, et al. Preparation of a P(THF-co-PO)-b-PB-b-P(THF-co-PO) triblock copolymer via cationic ring-opening polymerization and its use as a thermoset polymer[J]. RSC Advances, 2015, 5(81): 66 073-66 081.
- [14] Sonnenschein M F, Werness J B, Patankar K A, et al. From rigid and flexible foams to elastomers via Michael addition chemistry[J]. Polymer, 2016, 106: 128-139.
- [15] Hyeonju N, Sayun M, Min J K, et al. Stimuli-responsive supramolecular assemblies via self-assembly of adamantane-containing block copolymers [J]. Polymer, 2019, 175: 65-70.
- [16] Anastasaki A, Oschmann B, Willenbacher J, et al. One pot synthesis of ABCDE multiblock copolymers with hydrophobic, hydrophilic, and semi-fluorinated segments [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2017, 56(46): 14 483-14 487.
- [17] Lu Y Y, Hu Y L, T C Mike Chung. Syntheses of diblock copolymers polyolefin-b-poly(ϵ -caprolactone) and their applications as the polymeric compatilizer[J]. Polymer, 2005, 46(23): 10 585-10 591.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0093-08

腐植酸/纤维素/丙烯酸型吸附材料 吸附 Cu(Ⅱ)的性能研究

黄良仙, 韩星星, 马 展, 赵志鹏, 蔡 雪, 李国华, 牛育华

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为探究腐植酸/纤维素/丙烯酸型吸附材料在污水处理中的应用,以腐植酸(HA)、纤维素(CEL)为原料,丙烯酸(AA)为单体,过硫酸钾(KPS)为引发剂,N,N'-甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用水溶液聚合法制备出了 HA/CEL/AA 型吸附材料.通过 SEM、XRD、FT-IR 等分析手段对 HA/CEL/AA 的结构及表面形貌进行了表征,探讨了溶液 pH 值、温度、吸附时间、吸附剂投加量和 Cu²⁺ 初始浓度对 HA/CEL/AA 吸附 Cu²⁺ 性能的影响.通过吸附动力学和吸附等温模型对 HA/CEL/AA 吸附 Cu²⁺ 的过程进行了考察.结果表明:HA/CEL/AA 型吸附材料具有三维互穿网络状结构. HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的吸附量,随其投加量的增加、溶液初始 pH 的升高都呈先升高后降低趋势,随溶液中 Cu²⁺ 初始浓度的增大、接触时间的延长都呈先快速升高后渐趋稳定,而随温度升高则稍有所下降.当 Cu²⁺ 起始浓度 200 mg/L,体积 100 mL,HA/CEL/AA 用量 50 mg,吸附时间 125 min,pH 值 4.5,温度 25 ℃,HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的实际吸附量达 230 mg/g. HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的吸附遵循准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型,吸附属单分子层化学吸附.通过 Langmuir 方程拟合的最大吸附量为 296.735 mg/g.

关键词:重金属; 腐植酸; 纤维素; 吸附材料; 吸附量; Cu(Ⅱ)
中图分类号:O647.33; TQ050.4⁺3; TB324 **文献标志码:**A

Study on adsorption of Cu(Ⅱ) by humic acid/cellulose/acrylic acid adsorbent

HUANG Liang-xian, HAN Xing-xing, MA Zhan, ZHAO Zhi-peng,
CAI Xue, LI Guo-hua, NIU Yu-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to explore the application of humic acid/cellulose/acrylic acid (HA/CEL/AA) adsorption materials in sewage treatment, HA/CEL/AA adsorption materials were prepared by aqueous solution polymerization using humic acid (HA) and cellulose (CEL) as raw materials, acrylic acid (AA) as monomer, potassium persulfate (KPS) as initiator and N,N'-methylene diacrylamide (MBA) as crosslinking agent. The structure and surface morphology of HA/CEL/AA were analyzed and characterize by SEM, XRD, FT-IR and other analytical methods. The effects of solution pH, temperature, adsorption time, adsorbent dosage and initial concentration of Cu²⁺ on the adsorption properties of HA/CEL/AA were studied. The adsorption of HA/CEL/AA for Cu²⁺ was investigated

by adsorption kinetics and adsorption isothermal model. The results showed that the HA/CEI/AA had a three-dimensional interpenetrating network structure. The adsorption amount of Cu^{2+} on the adsorbent material increased firstly and then decreased with the increase of the adding amount and the increase of the initial solution pH. With the increase of the initial concentration of Cu^{2+} and the extension of the contact time, the adsorption amount of Cu^{2+} increased rapidly and then stabilized. And it decreased slightly with the increase of the temperature. When the initial concentration of Cu^{2+} was 200 mg/L, the volume was 100 mL, the consumption of adsorbent material was 50 mg, the adsorption time was 125 min, the pH was 4.5, and the temperature was 25 °C, the adsorption capacity of adsorption material to Cu^{2+} reached 230 mg/g. The adsorption of Cu^{2+} by the adsorbent followed the pseudo-second-order kinetic equation and Langmuir isothermal adsorption model, and the adsorption was attached to monolayer chemisorption. The maximum adsorption capacity fitted by Langmuir equation was 296.735 mg/g.

Key words: heavy metals; humic acid; cellulose; adsorption materials; adsorption capacity; $\text{Cu}(\text{II})$

0 引言

铜离子作为一种重金属离子,广泛存在于采矿、冶金、电镀、制革印染、化工农药、电子产品等行业产生的废水中^[1],重金属有毒、不可生物降解性,易在生物体内积累,能引起水体环境严重污染,会对人类健康造成伤害,因此,有效去除废水中的重金属一直是环保领域关注的一个热点问题^[2-4].对重金属的处理技术主要有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、电沉积法、生物絮凝法等,其中吸附法操作简单、吸附材料种类多、成本较低、处理效果好、污泥产量小等优点,被认为是水体重金属修复最具行业前景的技术之一^[2,5].

腐植酸(HA)作为自然界广泛存在的一类高分子有机物,具有来源广、质地疏松、比表面积大、价格低廉的特性,且结构中含有丰富的羧基、羟基、氨基、羰基等活性基团,对金属离子具有良好的吸附、络(螯)合、交换等功能^[5].但直接用腐植酸作吸附材料,存在机械强度低、水中分散性差、粘结性低等问题,限制了其在污水处理中的应用^[5-13].因此科研人员对 HA 进行了大量改性研究,用于污水处理,文献调研发现,目前对 HA 进行改性多采用炭质材料^[5,6]、硅类材料^[7-9]和金属氧化物^[10-13]等,使得腐植酸基吸附材料成本过高.因此,本研究的目的是寻求一种制备途径简单、对重金属离子有良好吸附能力,且价廉的腐植酸基吸附材料,为解决水体重金属污染问题提供新的途径.

纤维素(CEI)是自然界中最丰富的天然高分子物质,不仅来源丰富,而且是可再生资源,具有价廉易得、易被微生物降解、不会造成二次污染等特点.纤维素分子中含有许多羟基,分子内与分子间氢键较强,易形成结晶区,是一种半结晶、纤维状、多毛细管的天然高分子,具有多孔和比表面积大的

特点,因此具有吸附性,但天然纤维的吸附(如吸水、吸油、吸重金属等)能力并不强^[14,15].

为开发一种低成本、高性能的腐植酸基新型改性吸附材料,作者通过“腐植酸+”理念,利用矿源腐植酸(HA)、纤维素(CEI)中活性官能团及多孔结构和比表面积大的特点,以腐植酸(HA)和纤维素(CEI)为原料,丙烯酸(AA)为单体,N,N'-甲基双丙烯酰胺(MBA)作交联剂,采用水溶液聚合法进行交联接枝共聚反应,制备出具有三维互穿网络结构的 HA/CEI/AA 型吸附材料,研究溶液 pH、温度、 Cu^{2+} 初始浓度、吸附材料用量等变化对 Cu^{2+} 吸附性能的影响.并就吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附动力学和吸附等温模型进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

腐植酸(HA),分析纯,济宁百川化工有限公司;纤维素(CEI),分析纯,西安泽邦生物科技有限公司;丙烯酸(AA)、N,N'-甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钾、过硫酸钾(KPS)、硝酸铜、盐酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;三水二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂,NaDDTC),分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

1.1.2 主要仪器

可见分光光度计,UV-752,上海精密科学仪器有限公司;pH计,MT-5000,上海豫康科教设备有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),EQUINX55,德国布鲁克公司;X-射线衍射仪(XRD),Bruker DS,德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM),JEOL JSM-6700F,日本电子株式会社.

1.2 HA/CEI/AA 型吸附材料的制备

取 10 g HA、9 g CEI 放入带有搅拌装置的三

口瓶中,加入质量分数 2% 的 KOH 溶液 100 mL,搅拌 30 min 后,水浴加热至 60 ℃,搅拌下再缓慢加入 5 g AA,然后滴加 KSP 和 MBA(质量分数分别为单体总量的 0.6% 和 1.0%)水溶液,用时约 15~20 min,滴毕后升温至 80 ℃,使混合物聚合反应约 4 h,溶液呈粘稠状,冷却,水洗至少 3 次,至上清液洗至中性,过滤,60 ℃干燥至恒量,粉碎,得腐植酸/纤维素/丙烯酸(HA/CEI/AA)型吸附材料。

1.3 腐植酸的结构表征

(1)傅里叶红外光谱(FT-IR):将样品研磨成规定粒度的粉末,用 KBr 压片法用傅立叶红外光谱仪记录其红外光谱,扫描范围 500~4 000 cm^{-1} 。

(2)扫描电镜(SEM):样品用导电胶固定于金属样品台上,进行喷金,使样品表面完整覆盖,再用扫描电子显微镜对样品表面形貌进行观察,试样镀金厚度约为 25 nm,电压为 25 KV。

(3)X 射线衍射分析(XRD):将样品研磨成粉末干燥并过 200 目筛子(0.08 μm),用 X 射线衍射仪测试,扫描角度 5°~80°,步长 0.1 (°)/2 θ ,扫描速度 2 (°)/min。

1.4 Cu^{2+} 的静态吸附实验

(1) Cu^{2+} 标准曲线的绘制:采用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法^[16],以 Cu^{2+} 质量浓度(ρ)对吸光度(A)进行线性回归处理,得 Cu^{2+} 标准曲线方程: $A = 0.024\ 61\rho - 0.028\ 45$, $R = 0.997\ 94$ 。

(2)吸附量和吸附率的测定:试验采用静态吸附法。取一定 Cu^{2+} 标准液于锥形瓶中,调节 pH 到设定值(用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH),加入一定量吸附材料,恒温震荡一定时间后抽滤,滤液适当稀释,在 440 nm 波长下,用二乙基二硫代氨基甲酸钠对 Cu^{2+} 进行显色测定吸光度。然后根据标准曲线计算铜离子的平衡浓度(C_e),并用式(1)和式(2)计算吸附量及吸附率^[10,17,18]。

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)、(2)中: q 为吸附量,mg/g; η 为吸附率,%; C_0 为 Cu^{2+} 初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附材料质量,g。

1.5 吸附等温模型

吸附材料对溶液中溶质的吸附过程非常复杂,目前常通过已知温度下的吸附等温线来解释吸附过程,文献介绍常用 Freundlich 和 Langmuir 模型来解释吸附机理^[10,17,18]。

Langmuir 吸附等温模型式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e \quad (3)$$

Freundlich 吸附等温模型程:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式(3)、(4)中: C_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 的质量浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; Q_m 为吸附材料的最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 等温吸附平衡常数; K_F 为 Freundlich 等温吸附平衡常数; n 为与吸附强度相关的特征常数。一般而言,当 n 在 1~10 之间时,吸附容易进行, n 值越大则表明吸附材料与吸附质之间的相互作用越强。

1.6 吸附动力学

首先测定吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附量和时间之间的关系,然后分别采用吸附拟一级动力学模型、拟二级动力学模型拟合动力学数据^[10,17,18]。

吸附拟一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

吸附拟二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式(5)、(6)中: q_e 是平衡吸附量(mg/g); q_t 是 t (min)时间 Cu^{2+} 在吸附材料上的吸附量(mg/g); k_1 是准一级动力学的方程系数(min^{-1}); k_2 是准二级动力学的方程系数(g/(mg·min))。

2 结果与讨论

2.1 HA/CEI/AA 的红外表征分析

HA/CEI/AA 的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知,HA 在 3 000~3 700 cm^{-1} 间有宽且强的峰,属—OH、N—H、芳烃 C—H 的伸缩振动峰,2 937 cm^{-1} 、1 384 cm^{-1} 是—CH₂—、—CH—或—CH₃ 中的 C—H 振动峰。1 736 cm^{-1} 羰基吸收峰,1 659、1 560、907 cm^{-1} 苯环骨架振动峰;1 260 cm^{-1} 为 O—H、C—N 弯曲振动峰;1 659 cm^{-1} 芳胺 N—H 弯曲振动峰,与苯环峰重叠;1 050 cm^{-1} 为 Ar—O—C 中 C—O—C 伸缩振动吸收峰。说明 HA 中可含有羧基、羟基、氨基、羰基和芳环等基团。所以说腐植酸易发生接枝反应及与其它分子的交联反应,形成一种多孔的网络结构,对很多污染物有一定吸附络合作用。

CEI 在 3 496 cm^{-1} 有宽—OH 伸缩振动峰,3 040 cm^{-1} 处环氧化物上 C—H 伸缩振动峰,1 624 cm^{-1} 出现分子内氢键—OH…O—的弯曲振动峰,1 434 cm^{-1} 为—CH₂—OH 中—OH 弯曲振动峰,1 144、878 cm^{-1} 为环氧化物 C—O—C 振动峰,1 070 cm^{-1} 为链状 C—O—C 伸缩振动峰。

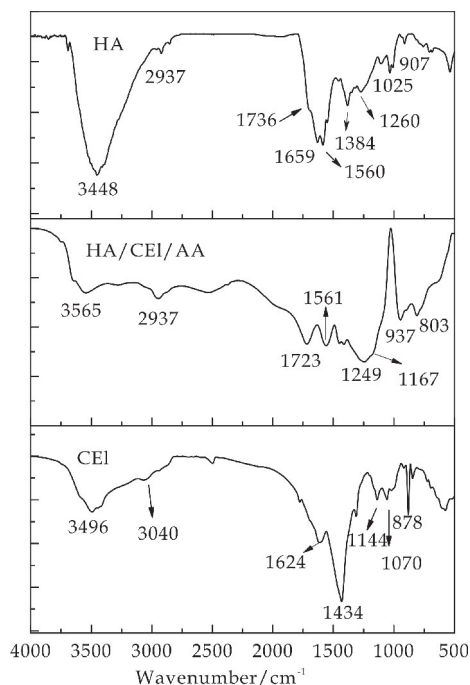


图 1 HA/CEI/AA 的 FT-IR 图

HA/CEI/AA 在 $3\,565\text{ cm}^{-1}$ 处为 O—H、N—H 伸缩振动峰, $2\,937\text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 或 $-\text{CH}_3$ 中的 C—H 伸缩振动峰, $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,167\text{ cm}^{-1}$ 处为酯键中 C=O 和 C—O 吸收峰, 证明生成了酯键, 此乃为 HA 或聚丙烯酸上的羧酸基与 CEI 上的羟基发生酯化产生。 $1\,144\text{ cm}^{-1}$ 、 937 cm^{-1} 、 803 cm^{-1} 为环状 C—O—C 伸缩振动峰。 $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺 I 带(C=O) 伸缩峰, 与酯键中 C=O 峰重叠。在 $1\,561\text{ cm}^{-1}$ 处出现仲酰胺 II 带(N—H) 弯曲峰, $1\,249\text{ cm}^{-1}$ 处峰为仲酰胺 III 带(C—N) 弯曲峰。由于受酰胺上 NH 基团的影响, N 原子的 p 电子与羰基形成 p- π 共轭, 使吸附材料 HA/CEI/AA 的羰基吸收峰相对 HA 羰基峰 $1\,736\text{ cm}^{-1}$ 向低波数移动 $1\,723\text{ cm}^{-1}$, 此为 HA 上氨基与聚丙烯酸上羧基发生酰化反应产生。并在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处未出现 AA 中 C=C 峰。表明 HA 与 CEI、AA 通过 MBA 交联产生了新的物质。

2.2 HA/CEI/AA 的 XRD 图谱分析

HA、CEI、HA/CEI/AA 的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 可知, 纤维素 CEI 在 $2\theta=32.5^\circ$ 附近出现较强衍射峰, 表明纤维素是一种结晶度较高的化合物。HA 在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现矮小的峰包, 说明其属于非结晶性物质。HA 无明显的特征峰, 符合其是由多种物质组成的无定型复杂混合物的特征。而 HA/CEI/AA 在 $2\theta=32.5^\circ$ 处衍射峰近乎消失, 在 $2\theta=15^\circ\sim 40^\circ$ 宽范围出现极弱的峰包, 呈现非结晶性, 这是因 CEI 与 HA、AA 发生接枝交联后, 限制了 CEI 分子的自由运动, 降低了分子链间的氢键和分子间力的影响, CEI 的晶格结构发生了变

化, 晶格缺陷增多, 导致结晶性消失。进一步证实了 CEI 与 HA、AA 成功发生了接枝交联作用。

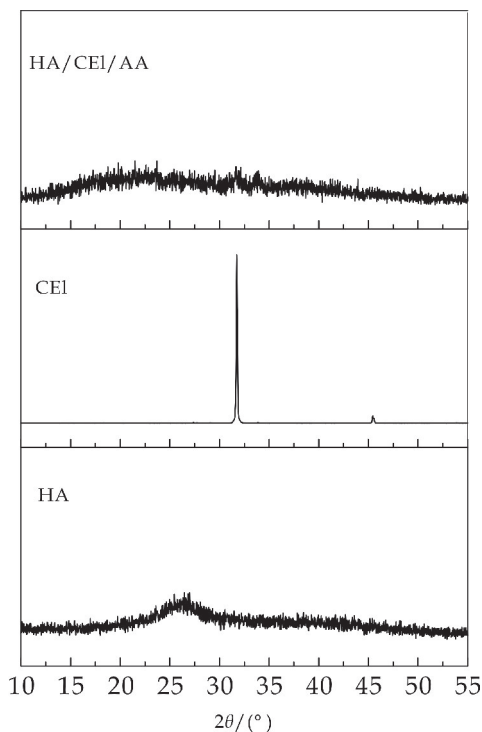
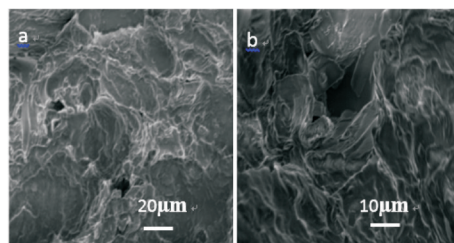


图 2 HA、CEI、HA/CEI/AA 的 XRD

2.3 HA/CEI/AA 的扫描电镜观察

HA/CEI/AA 的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 可看出, HA/CEI/AA 疏松多孔, 内部具有彼此相通且不规则的孔道, 呈现了三维网络结构, 这是由于当腐殖酸(HA)、纤维素(CEI)、丙烯酸在过硫酸钾(KPS)引发剂及 N,N'-甲基双丙烯酰胺(MBA)交联剂存在下, 分子链上所含的大量活性基团(如羟基、氨基、羧基), 可以失去 H 原子, 形成大分子自由基, 与乙烯基单体接触后, 可引发乙烯基产生新自由基, 单体的不断反应使高分子链不断增长, 形成接枝聚合物。含有两个乙烯基的交联剂也同时参与自由基聚合反应, 将接枝聚合物链连接起来, 同时, 大分子链彼此相互缠绕、氢键作用, 互相贯穿, 形成三维网络结构。正是这种三维网络结构的存在, 增加了吸附材料的比表面积, 有利于吸附过程的进行。



(a) 20 μm

(b) 10 μm

图 3 HA/CEI/AA 的 SEM 图

2.4 HA/CEI/AA 吸附材料对 Cu²⁺ 的吸附性能

2.4.1 pH 对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

分别取 200 mg/L Cu²⁺ 溶液 100 mL,用稀硝酸或氢氧化钠调 pH 值,各加 0.05 g HA/CEI/AA,在 25 ℃ 恒温振荡 4 h 后过滤,滤液适当稀释,按 1.4 介绍法测定 Cu²⁺ 的平衡浓度,并计算平衡 q 和 η . pH 值对 HA/CEI/AA 吸附 Cu²⁺ 的影响如图 4 所示.

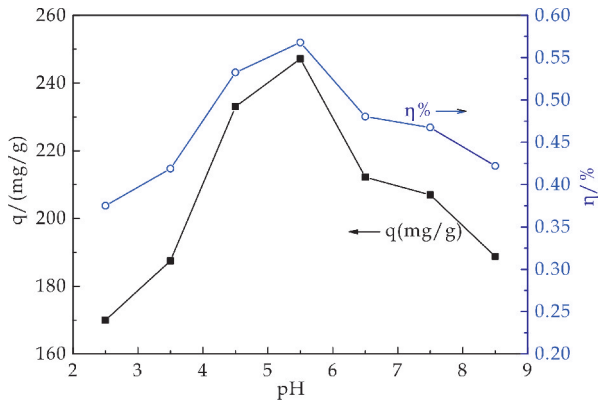


图 4 pH 对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

由图 4 得出,pH 值对 HA/CEI/AA 吸附性能有明显的影 响.在一定范围内,随 Cu²⁺ 溶液初始 pH 的升高,吸附量和吸附率都呈先升高后降低趋势.当 pH=5.5 时,吸附性能达最佳.这可能是当 pH 值较低时,HA/CEI/AA 中的部分氨基-NH₂ 质子化形成-NH₃⁺, -NH₃⁺ 与 Cu²⁺ 产生静电斥力,从而降低了对 Cu²⁺ 的吸附能力.随 pH 升高,一方面,A/CEI/AA 中氨基的质子化作用逐步减小,较多的胺基会与 Cu²⁺ 发生螯合而使吸附性能逐渐增大.另一方面,溶液中 H⁺ 浓度降低,也促使了 HA/CEI/AA 上-COOH 电离成-COO⁻,使带负电的-COO⁻ 与 Cu²⁺ 的静电引力增强,或者说 Cu²⁺ 与 HA/CEI/AA 上-COOH 中 H⁺ 发生离子交换作用增强,吸附量和吸附率都升高,但 pH 高于 5.5 时,Cu²⁺ 易发生水解,不利于吸附,使吸附性能下降.

2.4.2 Cu²⁺ 初始浓度对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

分别取 0.05 g HA/CEI/AA,各加入不同初始浓度的 Cu²⁺ 标准液 100 mL,调节溶液 pH 值 4.5,25 ℃ 恒温振荡 4 h 后过滤,滤液适当稀释,按 1.4 介绍法计算平衡 q 和 η . 图 5 为 Cu²⁺ 初始浓度对 HA/CEI/AA 吸附 Cu²⁺ 的影响.

由图 5 看出,298 K 下,随着溶液中 Cu²⁺ 浓度的增大,HA/CEI/AA 对 Cu²⁺ 的吸附量呈先快速升高后渐趋稳定,而吸附率则呈下降趋势.因为体系中 HA/CEI/AA 的质量是一定的,对于低浓度的 Cu²⁺ 溶液,相对来说 HA/CEI/AA 上活性位点

数量充足,随 Cu²⁺ 浓度升高,更多的 Cu²⁺ 从溶液中迁移到 HA/CEI/AA 的表面.一是与 HA/CEI/AA 的接触机会变大,二是活性位点的利用率也大大提高,吸附量会显著提高;随着吸附作用的不断进行,活性位点渐达饱和状态,吸附量也就趋于稳定,然而,相对于活性位点利用率提高来说,浓度增大的较快,导致吸附率呈现下降趋势.所以,Cu²⁺ 浓度过高不利于 Cu²⁺ 的去除.综合考虑,Cu²⁺ 吸附的适宜初始浓度选 200 mg/L.

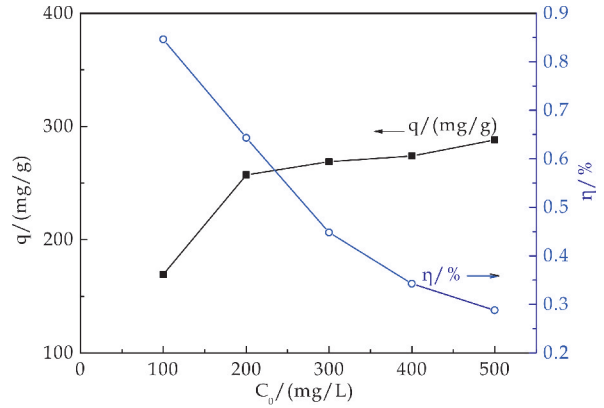


图 5 Cu²⁺ 浓度对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

2.4.3 HA/CEI/AA 用量对其吸附性能的影响

准确称取不同质量的 HA/CEI/AA,分别放入 100 mL 初始浓度为 200 mg/L、初始 pH 值为 4.5 的 Cu²⁺ 溶液中,25 ℃ 恒温振荡 4 h 后过滤,滤液适当稀释,按 1.4 介绍法测定滤液的吸光度,计算 q 和 η ,结果如图 6 所示.

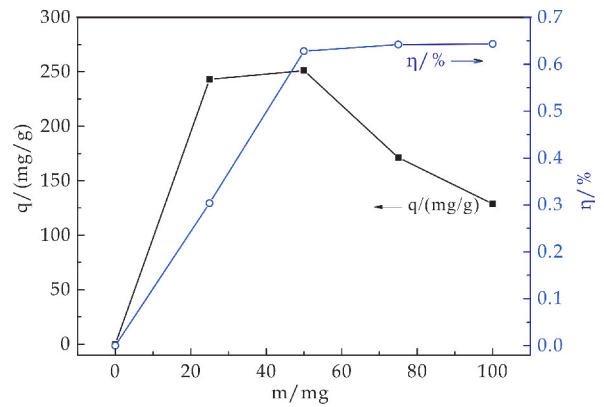


图 6 HA/CEI/AA 用量对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

从图 6 得知,HA/CEI/AA 对 Cu²⁺ 的吸附量随着其投加量的递增先增大后逐渐减小,而吸附率则是先快速上升后趋于平稳,其原因主要是吸附活性位点的数量会随 HA/CEI/AA 投加量的增加而变多,而吸附活性位点的数量直接影响着 HA/CEI/AA 对 Cu²⁺ 的吸附性能.随用量增加,吸附量增大.继续增大用量,吸附量逐渐减小,而吸附率逐

渐增大至平稳状态. 主要是由于投加量的增加会带来更多的吸附活性位点, 更有利于其对 Cu^{2+} 的去除, 但 Cu^{2+} 浓度不变, HA/CEI/AA 单位质量吸附的 Cu^{2+} 将会减少, 导致吸附量降低. 选 HA/CEI/AA 投加量为 50 mg.

2.4.4 吸附时间和温度对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

温度也是影响吸附材料吸附过程的一个重要因素, 探讨温度对吸附材料吸附效果的影响, 以确定吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附是放热还是吸热反应, 为实际应用提供理论支持.

准确称取若干份 50 mg HA/CEI/AA, 分别加入 100 mL 浓度为 200 mg/L、pH 值为 4.5 的 Cu^{2+} 溶液, 在不同温度下恒温振荡不同时间, 过滤, 滤液适当稀释, 按 1.4 介绍法测定滤液的吸光度, 计算 q 和 η . 结果如图 7 所示.

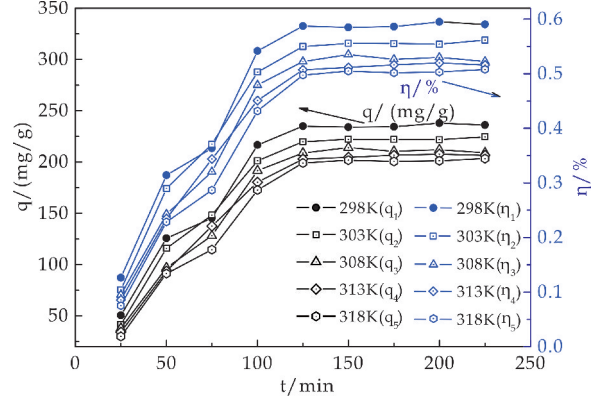


图 7 温度和时间对 HA/CEI/AA 吸附性能的影响

从图 7 可知, 吸附温度和时间对吸附量和吸附率都有一定的影响. 在一定温度下, 时间在 100 min 以内, 随时间增长, HA/CEI/AA 对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率增速较快; 时间从 100 min 增至 125 min 时, 吸附量和吸附率增速变缓; 时间达到 125 min 后再增长, 吸附量和吸附率基本不变, 说明吸附处于平衡阶段. 因为在其它条件固定时, 随接触时间的延长, HA/CEI/AA 表面存在大量的活性吸附位点会使质量浓度较大的 Cu^{2+} 溶液中 Cu^{2+} 离子会快速向其表面及孔内扩散, 使得吸附量和吸附率迅速增加. 随着吸附反应的进行, Cu^{2+} 的质量浓度及其表面吸附活性位点大大减少, 导致吸附量和吸附率上升就会变缓慢, 最终对 Cu^{2+} 的吸附达饱和. 当时间为 125 min 时, HA/CEI/AA 已较充分、完全地吸附 Cu^{2+} , 故实验的吸附平衡时间选 125 min.

从图 7 还可看出, 在一定时间下, 当温度由 298 K 升到 318 K 时, HA/CEI/AA 对 Cu^{2+} 的吸附量和吸附率都稍有所下降, 在温度为 298 K 时吸

附率、吸附量都相对能高些, 可能是该吸附过程除了有化学吸附外, 可能还存在物理吸附, 当温度升高时, 已被 HA/CEI/AA 表面捕捉而吸附的 Cu^{2+} 会因运动加剧又从表面脱落下来, 导致吸附量和吸附率降低. 既然低温有利于吸附, 高温不利于吸附, 可推知, 该吸附过程可能是个放热反应, 提高反应温度不利于吸附反应的进行.

2.5 吸附动力学

为评价 HA/CEI/AA 对 Cu^{2+} 的吸附过程的控速步骤和吸附机理, 吸附动力学研究是不可缺的非常重要的手段. 吸附速率若慢, 会明显延长吸附时间, 对吸附处理过程会非常不利.

配制若干份溶液 pH 为 4.5、 Cu^{2+} 初始浓度为 200 mg/L、溶液体积为 100 mL、HA/CEI/AA 用量为 50 mg, 在不同温度、不同时间下经过一定处理的稀释后的滤液, 按 1.4 和 1.6 介绍方法进行测试和动力学分析. 吸附拟一级动力学模型、拟二级动力学模型如图 8、图 9 所示, 拟合参数如表 1 所示.

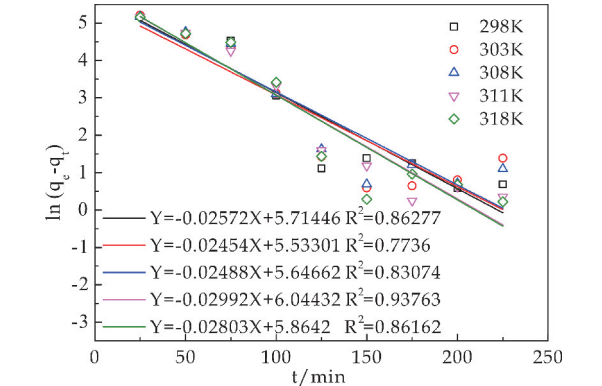


图 8 准一级动力学曲线图

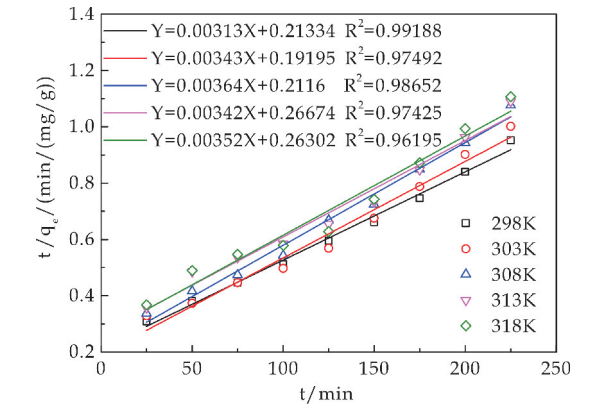


图 9 准二级动力学曲线

从图 8、图 9 及表 1 得知, 准二级吸附动力学模型更好地拟合了试验数据, 其线性相关系数 R^2 高于准一级吸附动力学模型的线性相关系数 R^2 , 也更接近 1, 具有更好的线性关系. 并且 298 K 时从实验中测得的吸附平衡量 230 mg/g, 与准二级

动力学模型计算得到的平衡吸附量 260.48 mg/g 更接近,而与准一级动力学模型计算得到的吸附平衡量 333.22 mg/g 相差较大.这说明 HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的吸附总体过程可以用准二级动力学模型来预测,吸附过程中的反应速率和反应物浓度

表 1 吸附动力学模型参数

温度/K	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1	R_1^2	q_e	k_2	R_2^2	q_e
298	0.025 72	0.862 77	333.22	0.000 459	0.991 88	260.48
303	0.024 54	0.773 60	252.904	0.000 551	0.974 92	240.54
308	0.024 88	0.830 74	283.332	0.000 621	0.986 52	224.73
313	0.029 92	0.937 63	421.66	0.000 548	0.974 25	242.397
318	0.028 03	0.861 62	352.200	0.000 581	0.961 95	232.091

2.6 等温吸附模型

吸附材料对溶液中溶质的吸附过程非常复杂,常广泛采用 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型来解释吸附机理.

控制 Cu²⁺ 初始浓度分别为 100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L, pH 4.5, 溶液体积 100 mL, HA/CEL/A 用量 50 mg 条件下,同一温度下振荡 4 h 的吸附实验,充分达到吸附平衡,根据实验数据绘制出吸附等温线如图 10 所示.

的二次方呈线性关系,吸附过程中化学吸附机理起重要作用^[7,17,19],这种化学吸附可归因于 Cu²⁺ 与 HA/CEL/AA 表面的官能团之间发生的离子交换或共用电子对^[7,17,19].

主要为单分子层化学吸附,可能是通过离子配位、离子交换结合.理论最大吸附量 Q_m 随温度升高而降低,进一步说明吸附过程是个放热过程^[17],该吸附过程不宜在高温下进行.在 298 K 时拟合出 Cu²⁺ 的最大吸附量(Q_m)为 296.735 mg/g.此外,在 Freundlich 模型中,整个温度范围内, n 值从 5.253 20 到 6.130 08 变化,均在 1~10 之间,说明 HA/CEL/AA 吸附 Cu²⁺ 过程较易进行. n 值较大则表明 HA/CEL/AA 与 Cu²⁺ 之间的相互作用更强.

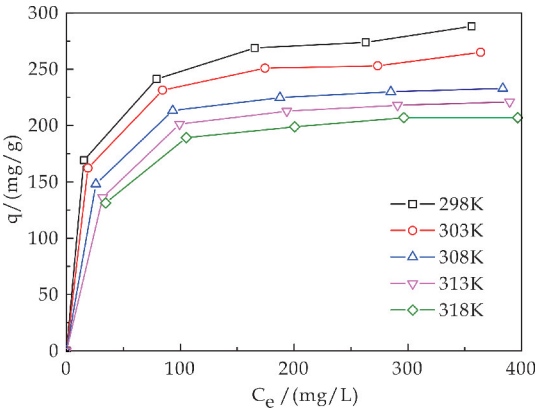


图 10 HA/CEL/AA 的吸附等温曲线

分析图 10 可以得出,随着 Cu²⁺ 平衡浓度的增大,HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的吸附量先增大后渐趋平稳,HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的吸附量随着温度的升高而下降,进一步判断吸附为放热反应.

图 11、图 12 分别为由实验数据拟合出的 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温曲线,表 2 列出了两种吸附等温模型的相关参数.

由表 2 可发现,Langmuir 模型的线性相关系数(R^2)大于 Freundlich 模型的线性相关系数(R^2),且大于 0.95 更接近 1.表明 HA/CEL/AA 吸附 Cu²⁺ 的吸附过程可以用 Langmuir 吸附等温模型来描述.也就是说,HA/CEL/AA 对 Cu²⁺ 的吸附

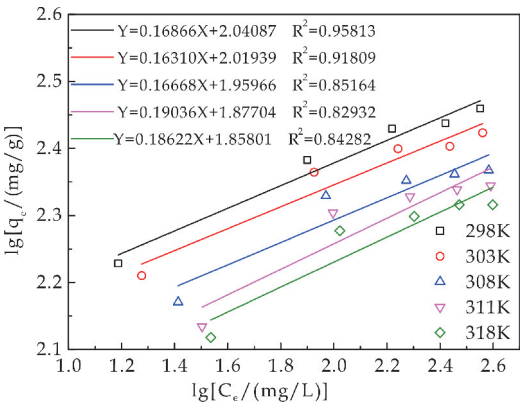


图 11 Freundlich 等温吸附曲线

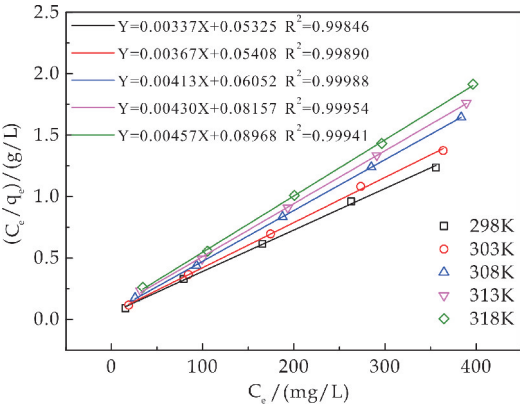


图 12 Langmuir 等温吸附曲线

表 2 等温吸附模型参数

温度/K	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	n	R^2	Q_m	K_L	R^2
298	109.868	5.920 88	0.958 13	296.735	0.063 28	0.998 46
303	104.566	6.130 08	0.918 09	272.480	0.067 86	0.998 90
308	91.130	5.999 52	0.851 64	242.131	0.068 24	0.999 88
313	75.342	5.253 20	0.829 32	218.818	0.052 72	0.999 54
318	72.112	5.369 99	0.842 82	202.812	0.050 96	0.999 41

3 结论

(1)以丙烯酸(AA)为单体,腐植酸(HA)、纤维素(CEI)为原料,过硫酸钾(KPS)为引发剂,N,N'-甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用水溶液聚合法制备出了 HA/CEI/AA 型吸附材料.通过 SEM、XRD、FT-IR 等分析手段证实聚合反应发生,目标物 HA/CEI/AA 为具有三维互穿网络状结构的非结晶性物质.

(2)HA/CEI/AA 对水溶液中的 Cu^{2+} 显示了较好的吸附性能,对 Cu^{2+} 的吸附量随 HA/CEI/AA 用量的增加、溶液初始 pH 的升高都呈先升高后降低趋势,随着溶液中 Cu^{2+} 初始浓度的增大、接触时间的延长都呈先快速升高后渐趋稳定,随温度升高稍有所下降.当 Cu^{2+} 起始浓度为 200 mg/L,体积为 100 mL,HA/CEI/AA 用量为 50 mg,吸附时间为 125 min,pH 值为 4.5,温度 25 ℃时,HA/CEI/AA 对 Cu^{2+} 的吸附量达 230 mg/g.

(3)HA/CEI/AA 对 Cu^{2+} 的吸附满足准二级动力学方程和 Langmuir 型吸附等温模型,吸附属单分子层化学吸附. HA/CEI/AA 与 Cu^{2+} 可能是通过离子配位、离子交换相结合.

参考文献

[1] 柯可. 磁性水凝胶对水中重金属的吸附[D]. 杭州:杭州电子科技大学,2019.

[2] 郑少平,李卫平. 活性炭吸附去除重金属研究进展[J]. 山西建筑,2007,33(14):153-155.

[3] Li Z, Ma Z, Vander K T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 46(8): 843-853.

[4] Nagajyoti P C, Lee K D, Sreekanth T V M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2010, 8(3): 199-216.

[5] 边思梦,孙晓然,尚宏周,等. 腐植酸复合吸附新材料研究

进展[J]. 腐植酸, 2018, 40(4): 15-21.

[6] 王 慧,王玉富,郭 媛,等. 腐殖酸钠/生物炭磁性复合材料去除废水中六价铬的方法[P]. CN:106315742A, 2017-01-11.

[7] 柏文博,张立威,薛田田,等. 凹凸棒石黏土-腐植酸复合吸附剂吸附 Cr(VI) 的性能研究[J]. 材料保护, 2019, 52(5): 131-137.

[8] 程 亮,刘国际,刘 伟,等. 改性蒙脱土/纳米腐植酸复合材料制备及其对苯胺吸附性能的研究[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(4): 22-27.

[9] 朱晓婧,何江涛,苏思慧. 腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附[J]. 环境科学, 2015, 40(1): 227-236.

[10] 靳廷甲,章祥林,徐 建. 铁酸锰/腐植酸复合材料制备及其对亚甲基蓝吸附性能[J]. 应用化学, 2016, 33(3): 336-342.

[11] 刘志雄,张佳丽,洪许言,等. CuO /腐植酸复合材料的制备及其吸附性能[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 4 060-4 067.

[12] 李燕捷,马天行,郭学涛,等. 纳米二氧化钛负载腐植酸对菲的吸附行为[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2 247-2 253.

[13] 张 晶,郭学涛,葛建华,等. 针铁矿-腐植酸的复合物对泰乐菌素的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 37(3): 1 145-1 151.

[14] 余成华. 纳米纤维素基超疏水材料的制备及其应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2017.

[15] 曲荣君,孙向荣,王春华. 纤维素基吸附剂的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 102-106.

[16] HJ485-2009,水质铜的测定:二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法[S].

[17] 蒋海燕,周书葵,曾光明,等. 不溶性腐植酸对 U(VI) 的吸附动力学和吸附热力学[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(1): 193-198.

[18] 颜会全. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合吸附剂的制备及吸附性能研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2018.

[19] Saha P, Chowdhury S. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of malachite green on to clayey soil of Indian origin[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(3): 87-882.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0101-06

棒状二硅酸锂晶体增强铝硅酸锂玻璃陶瓷的制备及性能

赵 婷,雷钰洁,秦 毅,朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室,陕西 西安 710021)

摘 要:为了将传统 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)玻璃陶瓷的高透光性和二硅酸锂玻璃陶瓷(LS_2)优异的力学性能完美地结合起来,本文通过增加二硅酸锂基础玻璃配方中 Al_2O_3 的含量,采用无压烧结法制备出了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系玻璃陶瓷,并研究烧结温度对该材料物相组成、微观组织、力学性能和透光性能的影响规律.结果表明,试样中同时析出了含有棒状互锁结构的二硅酸锂晶体和类似等轴状的铝硅酸锂晶体两种主晶相,且随着烧结温度的升高,晶粒尺寸增加,晶粒数量增多,致密度提高,三点弯曲强度和透光率增大.烧结温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时的试样力学性能最佳,三点弯曲强度最高可达 $220\pm 15\text{ MPa}$,显微硬度 $5.92\pm 0.15\text{ GPa}$,透光性能良好,为 LAS 玻璃陶瓷作为牙科修复材料的临床应用提供了基础.

关键词:二硅酸锂; 铝硅酸锂; 烧结法; 力学性能; 透光性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Preparation and properties of lithium aluminosilicate glass-ceramics strengthened by rod-like lithium disilicate crystals

ZHAO Ting, LEI Yu-jie, QIN Yi, ZHU Jian-feng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to combine the high transmittance of the traditional $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) glass-ceramics with the excellent mechanical properties of the lithium disilicate glass-ceramics (LS_2), the new kind of LAS glass-ceramics were prepared by pressureless sintering method through increasing the Al_2O_3 content in the base lithium disilicate glass. The effects of sintering temperature on the phase composition, microstructure, mechanical properties and translucency of the materials were studied. The results show that two main crystalline phases, rod-like lithium disilicate crystals with interlocking structure and lithium aluminosilicate crystals with similar equiaxed structure, are precipitated. With the increase of sintering tem-

* 收稿日期:2020-01-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51702193,51502165); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2017JQ5035); 陕西省教育厅专项科研计划项目(20JK0525); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-20, BJ16-21)

作者简介:赵 婷(1985—),女,陕西宝鸡人,副教授,博士,研究方向:玻璃、陶瓷等无机非金属材料

perature, the grain size, the density and the transmittance increased. The three-point flexural strength and hardness increased firstly and then decreased. Due to the proper crystals size, crystallinity and high density, good flexural strength (220 ± 15 MPa), hardness (5.92 ± 0.15 GPa) and comparable translucency were achieved for the specimens sintered at 850°C , which provides the basis for the clinical application of LAS glass ceramics as dental restorative materials.

Key words: lithium disilicate; lithium aluminosilicate; sintering method; mechanical properties; translucency

0 引言

随着科技发展与社会进步,人们对牙齿外观的要求越来越高,而提高全瓷牙科材料的美学特性已成为发展的必然。铝硅酸锂(LAS)玻璃陶瓷透明、热膨胀系数低且化学稳定性好,应用领域广阔。通常可以用于制造厨房炉灶面板、望远镜镜片、高温加热炉窗口、高温热交换器等^[1,2]。但是LAS基玻璃在热处理过程中通常析出 β -锂辉石和石英的固溶体^[3],力学性能较差,强度和断裂韧性分别只有 $100 \sim 200$ MPa和 $1 \sim 1.5$ MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[4-7]。为了承受较大载荷,通常必须对其进行化学增强或者表面涂层处理。然而,结晶后的这些处理过程通常较为复杂,而且会严重影响LAS玻璃陶瓷的透明外观。此外,这些方法产生的增强作用仅局限于材料表面附近,对于材料整体性能的提升作用不大。

二硅酸锂玻璃陶瓷是目前牙科修复材料领域的研究热点,其基体玻璃在热处理过程中主要析出 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体,其呈棒状各向异性分布,形成互锁结构。这种结构会对裂纹产生桥联和偏转作用,延长裂纹扩展路径,赋予了该材料较高的强度和断裂韧性,三点弯曲强度可达400 MPa,断裂韧性 ~ 3.50 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[8,9]。但是其透光性能远远不及LAS玻璃陶瓷。因此,如果将二硅酸锂基体玻璃中 Al_2O_3 的含量增大,使部分 Li_2O 、 SiO_2 满足摩尔比 $1:2$,析出 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体,剩余的 Li_2O 、 SiO_2 和 Al_2O_3 满足三元组分,形成LAS玻璃陶瓷。这样就可将 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 玻璃陶瓷优异的力学性能和LAS玻璃陶瓷良好的透光性能结合起来,既能进一步提高牙科修复材料的美观性,又能为LAS玻璃陶瓷开辟新的应用领域。Laczka M等^[10]已经采用熔融法成功制备出高铝二硅酸锂玻璃陶瓷,实现了 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体增强LAS玻璃陶瓷的目的,三点弯曲强度达到380 MPa以上,且外观非常好,但韧性很低,只有 $1 \sim 1.5$ MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

与熔融法相比,烧结法制备玻璃陶瓷的优点在于玻璃粉体表面积大,比熔融法制得的玻璃更容易晶化,因此无须添加形核剂;此外,更易于添加纤维、晶种等第二相实现玻璃陶瓷增强增韧的目的;对于牙科用玻璃陶瓷而言,烧结法有利于添加不同色料以满足牙齿配色要求。而且从工业应用的角度看,考虑到制备工艺的难度,产品的最终形状、可加工性及经济性,烧结法中的无压烧结工艺无疑成为了最佳选择。因此,本文采用无压烧结法制备 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元陶瓷玻璃材料,通过XRD、SEM和三点弯曲强度测试等手段研究烧结温度对其物相组成、微观组织、硬度、力学性能和透光性等的影响。为LAS玻璃陶瓷作为牙科修复材料的临床应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 玻璃粉体的熔制

实验采用的起始玻璃粉末成分比如表1所示。其中,主要组分为 Li_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 ,且 Li_2O 和 Al_2O_3 的质量比约为 $1:1$ 。 K_2O 和 Na_2O 能显著降低玻璃的粘度、增加流动性, ZrO_2 为形核剂, CaO 用来提高玻璃体系的化学稳定性, CeO_2 增加玻璃的半透性。称取表1中的原料,混匀后在 1500°C 保温3 h进行熔制,然后水淬得到玻璃颗粒;为了使得组分更加均匀,将这些玻璃颗粒在 1450°C 保温3 h再进行重熔,最后将水淬的玻璃颗粒球磨,最终得到粒径(D50)为 $\sim 9\ \mu\text{m}$ 的玻璃粉末,其激光粒度分布曲线如图1所示。

1.2 试样制备

将球磨干燥后的LAS玻璃粉末在YS210型压力成型机上以20 MPa和30 MPa的压力模压成型分别得到 $\Phi 20 \times 3$ mm的片状试样与 $50 \times 5 \times 4$ mm的条状试样;然后所有的生坯装在橡胶手套中进行冷等静压处理,使其更加均匀致密,压力为

100 MPa,保压 30 s,之后取出样品,放在烘箱内干燥;将坯体置于马弗炉内进行烧结,加热至 540 ℃保温 60 min 使玻璃粉体充分形核,然后升温至 630 ℃保温 30 min,最后升温至最终烧结温度 820 ℃、830 ℃、840 ℃、850 ℃、860 ℃保温 30 min 后随炉自然冷却,即可得到主晶相为铝硅酸锂和二硅酸锂晶体的 LAS 玻璃陶瓷,整个升温过程中采用的速率为 5 ℃ · min⁻¹。

表 1 LAS 玻璃的成分配比(wt. %)

	SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	CaO	CeO ₂
配方	72.0	11	10.1	1	2.4	0.5	1.5	1.5
引入形式	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	ZrO ₂	CaCO ₃	CeO ₂

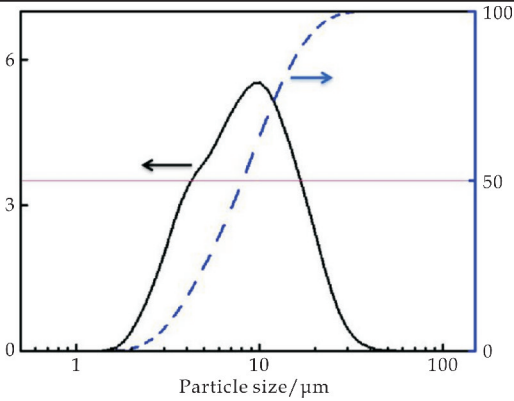


图 1 LAS 玻璃粉末的激光粒度分布曲线

1.3 样品测试

熔制的玻璃粉体采用济南润之科技有限公司生产的 Rise-2008 型激光粒度分析仪进行粒度分析.热分析采用美国 TA 公司生产的型号为 SDT-Q600 热分析仪来测定,测试环境为氮气气氛,升温速率为 10 ℃ · min⁻¹,测试的温度区间为室温至 1 100 ℃.日本理学 D/max- 2200PCX 射线衍射仪用于物相分析(Cu 靶、10 ° · min⁻¹);将 XRD 测试结果用 MDI Jade 分析软件来获得结晶度^[11].采用阿基米德法测定试样的体积密度,每组实验测量三个试样,取平均值.在体积密度的基础上,考虑到晶体含量,计算出相对密度,计算方法可参考文献[12].三点弯曲强度采用 PT-1036PC 型万能材料试验机进行测试,加载速率为 0.5 mm · min⁻¹,跨距为 30 mm.试样硬度采用 HVC-10A1 型维氏显微硬度计来测定,加载载荷为 5 Kgf,加载速率为 0.05 mm · s⁻¹,保荷时间为 10 s.在 Phenom Pro-X 型(荷兰)背散射电镜下测量压痕尺寸,选取中心位于晶体相上的压痕进行观察以排除不同位置对最终测量值的影响.每组强度和硬度数据取五个试样的平均值.采用日本 JEOL 公司的 JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜观察试样的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 LAS 玻璃粉体差热分析

图 2 是 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 三元玻璃粉末的差热分析曲线.可以看出,DSC 曲线上有三个明显的放热峰和 5 个特征温度.这三个放热峰代表不同晶体的析出,根据文献及本文 XRD 检测结果,认为第一个放热峰(P₁)主要析出 Li₂SiO₃ 晶体;第二个放热峰(P₂)和第三个放热峰(P₃)分别为 LiAl-Si₂O₆ 和 Li₂Si₂O₅ 晶体的析晶峰.而 T_m 则是晶体开始融化的温度,为 888 ℃.根据 DSC 分析结果,为了研究粉末在不同烧结温度下的致密化与析晶过程,最终烧结温度选择在 T_{p3} 与 T_m 之间,分别为 820 ℃、830 ℃、840 ℃、850 ℃和 860 ℃。

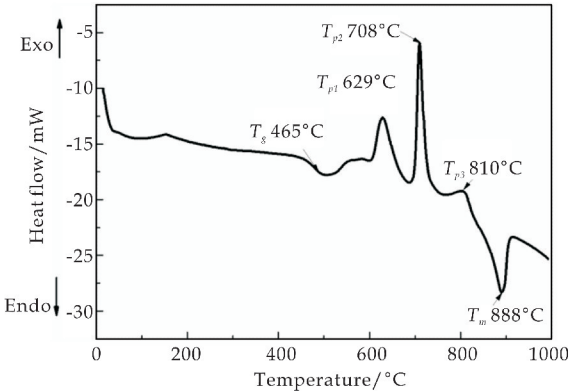
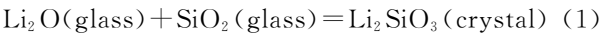


图 2 LAS 玻璃粉末的 DSC 分析曲线

2.2 烧结温度对 LAS 玻璃陶瓷物相的影响

图 3 是不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷的 XRD 物相分析图谱.尽管烧结温度不一致,所有试样最终析出的主晶相均为 Li₂Si₂O₅ 晶体(ICCD card 01-040-0376)和 LiAlSi₂O₆ 晶体(ICCD card 01-053-1278).且在 850 ℃和 860 ℃烧结的试样中检测到了少量的 Li₂SiO₃ 晶体(ICCD card 01-070-0330)。

这是因为在由玻璃基体转变为玻璃陶瓷过程中,玻璃粉末表面提供形核位,当温度升高时, Li₂SiO₃ 晶体作为亚稳相优先析出(如式(1)),而后随着温度继续升高,这些亚稳定的晶体与剩余的 SiO₂ 根据式(2)反应生成稳定的 Li₂Si₂O₅ 晶体.同时,在此过程中会根据式(3)反应生成 LiAlSi₂O₆ 晶体.而且随着温度的升高, Li₂Si₂O₅ 和 LiAl-Si₂O₆ 两种晶体衍射强度不断增加,860 ℃时达到最大.说明温度越高,析晶越充分,且晶粒尺寸增大。



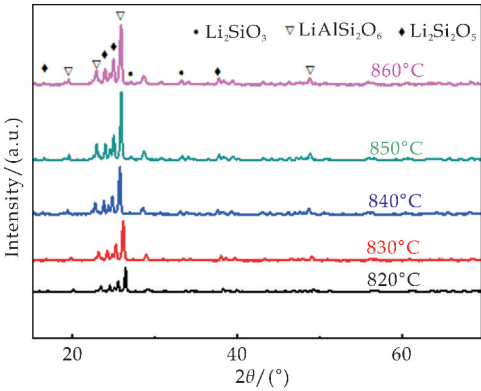
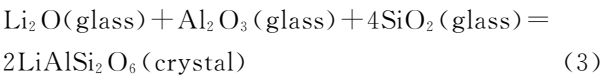
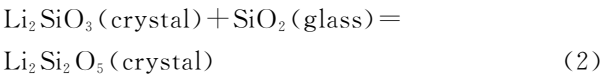
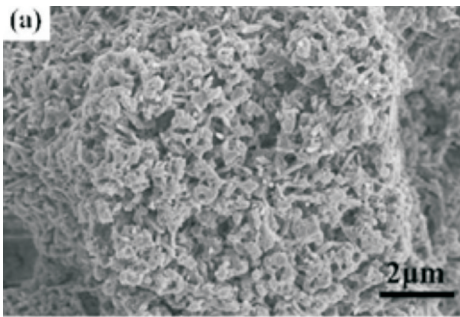


图 3 不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷的 XRD 物相分析

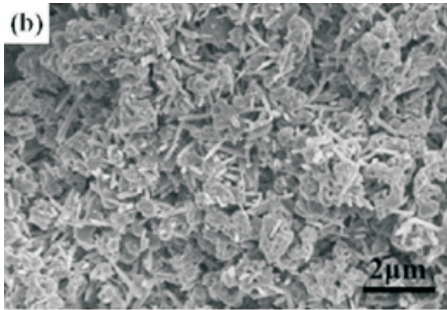
2.3 烧结温度对 LAS 玻璃陶瓷微观组织的影响

图 4 所示为试样分别在 820 °C、830 °C、840 °C、850 °C 和 860 °C 烧结后的微观形貌照片。

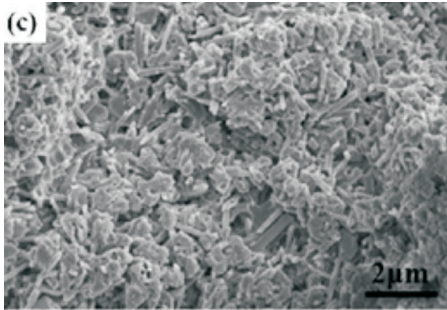
从图 4 可以看出,820 °C 烧结的试样中分布着较大的孔洞,且晶粒之间排列疏松,棒状 Li₂Si₂O₅ 晶体不明显,且尺寸较小,这是由于烧结温度较低时,玻璃体系粘度太大,气孔不易排出,无法实现致密化,且晶体的生长发育在低温下很不完全.当温度升高至 830 °C 时,晶体生长速率增大,晶粒尺寸明显增加,且可清楚地看到晶粒有等轴状和细长棒状两种形态,结合文献[10]及 XRD 分析结果,这种等轴状晶体为 LiAlSi₂O₆,而细长棒状晶体为 Li₂Si₂O₅ 晶粒;随后,继续升高温度,体系粘度下降,流动性增大,导致试样致密度逐渐增加,大气孔消失,且晶粒排列趋于紧密,LiAlSi₂O₆ 和 Li₂Si₂O₅ 两种晶体均发生了明显生长.升高温度至 860 °C,烧结试样的晶粒尺寸增大的同时棒状 Li₂Si₂O₅ 晶粒的数量增加,形成互锁结构.这种微观结构的变化会很大程度地影响材料力学性能.



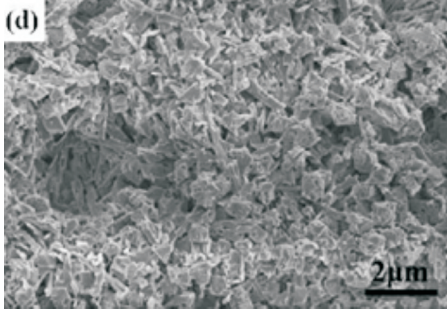
(a) 820 °C



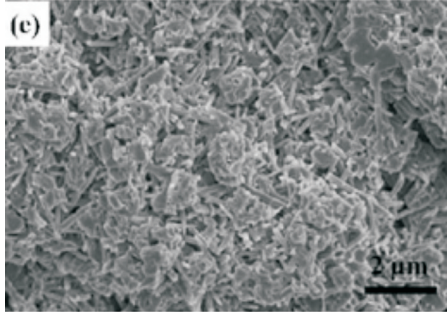
(b) 830 °C



(c) 840 °C



(d) 850 °C



(e) 860 °C

图 4 不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷的 SEM 图

为了探讨二硅酸锂晶体晶粒尺寸对最终材料力学性能的影响,本文对不同烧结温度下 Li₂Si₂O₅ 晶体的晶粒长度及尺寸分布进行了统计,如图 5 所示.

结果表明,随着烧结温度的升高,试样中两种晶粒长度都增加,峰值逐渐向大尺寸偏移,而且 Li₂Si₂O₅ 晶粒随着温度的升高长度分布变宽.这主

要是由于升高烧结温度,一方面,晶体生长速率加快,同时玻璃体系粘度降低,物质容易进行迁移,有利于晶体长大;另一方面,试样表面的部分晶粒开始熔融,这些晶粒维持小尺寸状态。

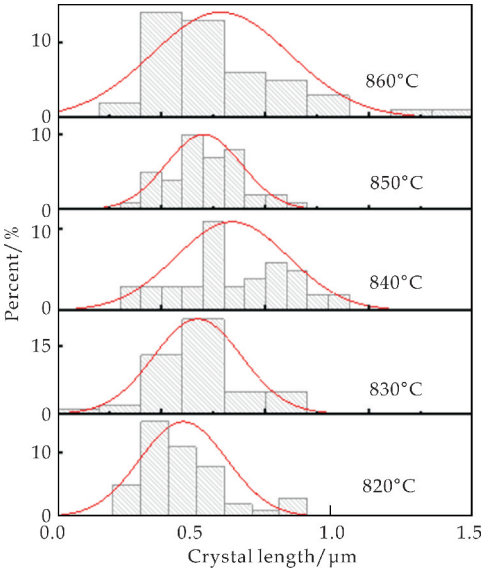


图 5 不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷中 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶粒尺寸分布图

2.4 烧结温度对 LAS 玻璃陶瓷相对密度和力学性能的影响

图 6 显示了 LAS 玻璃陶瓷的相对密度和三点弯曲强度随烧结温度的变化曲线。结果表明,随着烧结温度的升高,致密度整体呈升高趋势。这主要是由于高温下玻璃体系的粘度较低,气孔较易排出。同时,在 860 °C 下少量晶粒熔融后新增的玻璃相也会在压力的作用下充分地填充在由析出的晶体搭接的骨架中,起到“粘结”作用。

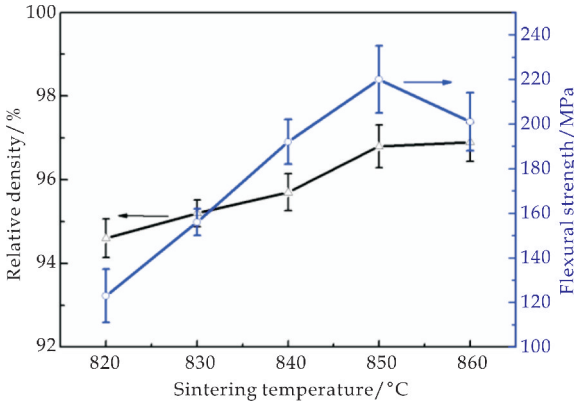


图 6 不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷的相对密度和三点弯曲强度

随着烧结温度的升高,LAS 玻璃陶瓷的弯曲强度是先升高后降低的。试样在 850 °C 下烧结时强度最高,可达 220 ± 15 MPa,高于熔融法制备的高

致密传统 LAS 玻璃陶瓷的强度^[4-7],可见棒状二硅酸锂晶体起到了增强的效果。

传统陶瓷材料力学性能由其微观结构所决定,主要是致密度和晶粒尺寸的影响,遵循 Hall-Petch 效应^[13]。

$$\sigma = (\sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}) \exp(-Ap) \quad (4)$$

式(4)中: σ —材料的强度/MPa; σ_0 —完全致密时材料的强度/MPa; k —常数; d —平均晶粒尺寸/ μm ; A —常数; p —气孔率/%。

可见,材料的强度随着气孔率与晶粒尺寸的降低而增加,即在保证材料致密度的前提下,细晶可以起到强化作用。

而对于玻璃陶瓷而言,除了致密度、晶粒尺寸外,其力学性能还与结晶度、合适的晶体形貌有关^[12,14,15]。烧结法制备 LAS 玻璃陶瓷中析出等轴状的 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 晶体和细长棒状的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体,尤其是棒状互锁结构的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶粒可有效阻止裂纹扩展,提高材料的强度。因此,在 820 °C ~ 850 °C 区间内,尽管晶粒尺寸有所增大,试样强度呈升高趋势主要是由于致密度、结晶度增加,以及棒状 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶粒的增多,850 °C 下烧结后试样总的晶相含量为 67.2%,尤其是 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 棒状晶体的含量达到 31.4%。而随后 860 °C 下烧结时试样的强度开始降低,这与其表面部分晶粒开始熔融导致的结晶度降低密切相关。因此,烧结法制备玻璃陶瓷材料时,要在提高致密度的前提下,适当控制结晶度和晶粒的大小,才能得到高性能的产品。

硬度也是衡量牙科修复材料优劣的一个重要指标,它表示对表面压痕或侵入的阻力大小,用来评价该材料的耐磨性^[16]。图 7 所示为 LAS 玻璃陶瓷的显微硬度随烧结温度的变化曲线。可以看出,随着烧结温度的升高,试样的显微硬度值先增加后略微下降,850 °C 下烧结试样的显微硬度最大,达到 5.92 ± 0.15 GPa。玻璃陶瓷由玻璃相和晶体相两相组成,二者性能有很大差异。测得块体 LAS 玻璃的显微硬度为 ~500 MPa,远低于 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体相的硬度(几个 GPa)。因此,致密度和结晶度越高,LAS 玻璃陶瓷的显微硬度越大。860 °C 下烧结的试样结晶度略有下降,残余玻璃相含量增多,显微硬度值有一定的减小。总的来说,试样的显微硬度保持在 5.48~5.92 GPa 之间,与文献报道的二硅酸锂玻璃陶瓷的硬度值相当^[12,16]。

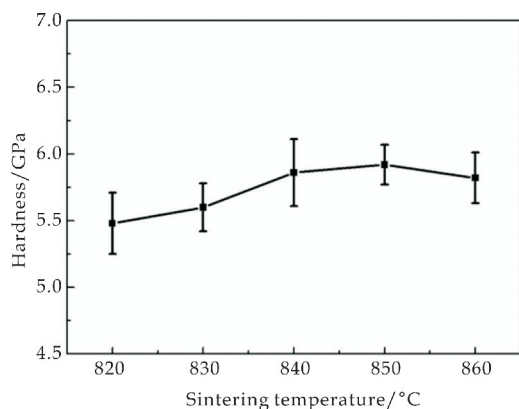


图 7 不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷的显微硬度

2.5 烧结温度对 LAS 玻璃陶瓷透光性能的影响

图 8 所示为 830 °C、850 °C 和 860 °C 烧结试样的光线穿透情况。从照片中可看到,所有试样都对光线有很好的散射和透射,说明透光性能良好。其中 860 °C 下烧结试样的透光性最好,这主要是因为玻璃陶瓷的透光性能与致密度、结晶度密切相关。试样在 860 °C 下烧结后,致密度达到最高,极大地削弱了气孔对光线的散射损失;且结晶度略有下降,提高了光线的透过能力。

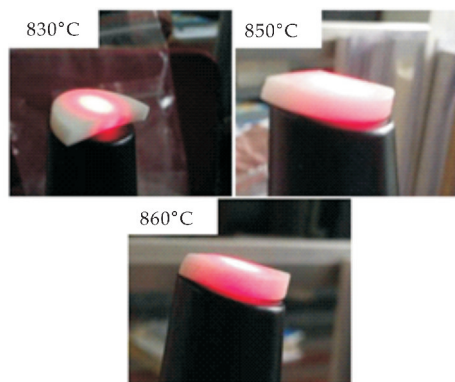


图 8 不同烧结温度下 LAS 玻璃陶瓷的光线穿透情况

3 结论

采用无压烧结工艺成功制备了性能优异的 LAS 玻璃陶瓷,含有棒状互锁的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶体和等轴状的 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 晶体两种主晶相,在保持较高透光率的同时, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 棒状晶体起到增强 LAS 玻璃陶瓷的作用。研究了烧结温度对该材料致密度、物相组成、微观形貌和性能的影响规律。随着烧结温度的提高,试样的致密度增加,晶粒尺寸逐步增大,结晶度先增加后由于小晶粒的熔融又有所下降。晶体形貌、尺寸、数量以及致密度的综合作用,使得试样的三点弯曲强度与硬度在 850 °C 达到最高,分别为 220 ± 15 MPa 和 5.92 ± 0.15 GPa,透光

性能良好,为 LAS 玻璃陶瓷作为牙科修复材料的临床应用提供了基础。

参考文献

- [1] 袁剑雄,曹明. 锂铝硅系微晶玻璃研究与应用现状[J]. 中国陶瓷工业,2005,12(6):29-31.
- [2] 郑伟宏,程金树,楼贤春,等. 透明零膨胀 LAS 系微晶玻璃的制备和研究[J]. 硅酸盐通报,2006,25(5):29-31.
- [3] Barbieri L, Leonelli C, Manfredini T, et al. Nucleation and crystallization of a lithium aluminosilicate glass[J]. J Am Ceram Soc,1997,80(12):3 077-3 083.
- [4] Zanotto E D. A bright future for glass-ceramics[J]. Am Ceram Soc Bull,2010,89(8):19-27.
- [5] Beall G H, Karstett Br, Rittler H L. Crystallization and chemical strengthening of stuffed β -quartz glass-ceramics [J]. J Am Ceram Soc,1967,50(4):181-185.
- [6] Hu A, Li M, Mao D. Preparation of whisker β -spodumene glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89 (1): 358-360.
- [7] Anusavice K J, Zhang N Z. Effect of crystallinity on strength and fracture toughness of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc,1997,80(6): 1 353-1 358.
- [8] Höland W, Schweiger M, Frank M, et al. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress® 2 and the IFS Empress® glass-ceramics[J]. J Biomed Mater Res,2000,53(4):297-303.
- [9] Studart A R, Filser F, Kocher P, et al. Mechanical and fracture behavior of veneer-framework composites for all-ceramic dental bridges[J]. Dent Mater,2007,23(1):115-123.
- [10] Laczka M, Laczka K, Cholewa Kowalska K, et al. Mechanical properties of a lithium disilicate strengthened lithium aluminosilicate glass-ceramic[J]. J Am Ceram Soc,2014,97(2):361-364.
- [11] Zheng X, Wen G W, Song L, et al. Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics[J]. Acta Mater,2008,56(3):549-558.
- [12] Zhao T, Qin Y, Wang B, et al. Improved densification and properties of pressureless-sintered lithium disilicate glass ceramics[J]. Materials Science and Engineering A,2014, 620:399-406.
- [13] Pande C S, Cooper K P. Nanomechanics of hall-petch relationship in nanocrystalline materials[J]. Prog Mater Sci,2009,54(6):689-706.
- [14] Wang F, Gao J, Wang H, et al. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glassceramics with different P_2O_5 content[J]. Mater Design, 2010,31(7):3 270-3 274.
- [15] Wen G W, Zheng X, Song L. Effects of P_2O_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics[J]. Acta Mater,2007,55(10):3 583-3 591.
- [16] Albakry M, Guazzato M, Swain M V. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials[J]. J Dent,2003,31(3):181-188.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2020)04-0107-07

碳布负载 $\text{WO}_3@\text{C}$ 纳米复合材料的 制备及其超级电容器电化学性能

王 亭, 刘 辉, 李军奇

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:电极材料作为超级电容器的重要组成部分之一,是影响其电化学性能的关键。以碳布为基底,采用溶剂热法并结合高温热处理,在碳布表面原位构建层状 $\text{WO}_3@\text{C}$ 纳米复合材料,并将其直接用于超级电容器工作电极进行电化学性能分析。采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)等手段对所制备材料进行了形貌与结构表征,采用电化学工作站对其进行电化学性能测试。结果表明:该复合物成功制备并均匀生长于碳纤维布表面;作为电极材料在 10 mV s^{-1} 的扫速下和 2 A g^{-1} 的电流密度下比容量分别可以达到 214.4 F g^{-1} 和 192.0 F g^{-1} ;在 2.0 A g^{-1} 的电流密度下进行 10 000 次循环充放电后,复合电极的比容量保持率为 124%,展现出良好的电化学稳定性,经过计算揭示出电荷存储的动力学过程主要受电容型的电荷存储行为控制。

关键词:三氧化钨;碳布;电极材料;超级电容器;电化学性能

中图分类号:TM535

文献标志码:A

Synthesis and electrochemical performance of $\text{WO}_3@\text{C}$ composite material on carbon cloth in supercapacitors

WANG Ting, LIU Hui, LI Jun-qi

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: As one of the important components of supercapacitor, electrode material is the key to influence its electrochemical performance. In this study, layered $\text{WO}_3@\text{C}$ composite material was constructed in situ on the surface of carbon cloth by solvent heat method combined with high temperature heat treatment, and was directly applied to the working electrode of supercapacitor for electrochemical performance analysis. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), electrochemical measurements and other means were used to characterize the morphology, structure and electrochemical properties of the as-prepared materials. Electrochemical performance was tested by electrochemical workstation and the results indicated that the composite was successfully prepared and grown uniformly on the surface of carbon fiber cloth. As the electrode material, the specific capacity is 214.4 F g^{-1} at the scanning rate is 10 mV s^{-1} and 192.0 F g^{-1} at the current density is 2 A g^{-1} respectively. The specific capacitance retention rate of the compos-

* 收稿日期:2019-12-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51272147);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ2069);陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0113);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201203);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:王 亭(1993—),女,陕西榆林人,在读硕士研究生,研究方向:超级电容器

ite electrode is 124% after 10 000 cycles of charge and discharge at the current density of 2 A g^{-1} , showing good electrochemical stability. Through calculation, it is revealed that the corresponding dynamic process of charge storage is mainly controlled by capacitance-type charge storage behavior.

Key words: tungsten trioxide; carbon cloth; electrode material; supercapacitors; electrochemical properties

0 引言

储能和蓄能是可再生能源有效生产和合理使用的关键环节。目前,使用电化学储能设备是储存可再生能源的主要方法^[1]。超级电容器作为一种清洁能源设备和可再生能源发电设备的新型储能系统,其功率密度远远高于蓄电池,能量密度大约是传统电容器的 10~100 倍,具有循环寿命长、功率密度高、充放电速度快等优点^[2,3]。其主要的两种储能方式中,赝电容储能是通过在电极表面或体相中的二维或准二维空间上,电活性物质进行欠电位沉积,发生高度可逆的化学吸附或氧化还原反应进而存储容量,其不仅只在电极表面产生,而且可在整个电极内部产生,其最大功率充放电性能由电活性物质表面的离子取向和电荷转移速度控制,因此可在短时间内进行电荷转移,从而获得较高的比功率^[4]。所以目前的研究焦点主要集中在赝电容。

氧化钨(WO_3)作为一种赝电容电极材料,来源丰富、价格低廉、环境友好、具有多种氧化态,理论比容量高达 $693 \text{ mA h}^{-\text{g}}$,且密度大于 7 g cm^{-3} ,可以在组装紧密性设备时实现功率性能的提升,是一种具有潜在价值的超级电容器电极材料^[5]。但同时作为一种过渡金属氧化物,其充放电过程中材料内部存在较大的膨胀/收缩,导致循环性能下降,此外作为一种半导体材料,其导电性较差。

基于此,本文拟构筑具有三维(3D)分级结构的纳米复合物材料以获得电化学性能优异的电极材料。主要利用碳纤维布作为柔性自支撑基底,通过溶剂热法及热处理在其表面原位合成 WO_3 纳米片层,随后采用浸渍-煅烧法在 WO_3 纳米片层外包覆薄碳层,最终获得具有核壳纳米结构的复合材料。

一方面,具有分级结构的 WO_3 纳米片层可以极大提高复合材料的比表面积,增加电极材料与电解液的接触面积。另一方面,用碳布作为基体在其表面原位生长活性材,不仅避免了电极材料的制备工艺缺陷、减少了粘结剂所占据的活性材体积,同时电极材料与集流体间良好的界面接触也增长了电极材料的循环寿命及快的离子/电子导电性。另外,表面的碳包覆层,进一步提高了复合材料的比表面积,同时其良好的导电性,可以优化复合材料

的电子传输网络,为 WO_3 纳米片层提供快速的电荷传输路径,由于它们之间协同效应的充分发挥,电极的电化学性能显著提高。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

二水合钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)、间苯二酚($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;WOS1009 型碳纤维布,台湾碳能理化有限公司碳布;硝酸(HNO_3)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、甲醛(CH_2O)均为分析纯,购自国药集团。实验用水均为去离子水。

1.1.2 主要仪器

采用日本 Rigaku 的 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$)对样品进行物相和结晶性分析;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 f20)对样品的形貌进行观察分析;采用德国 Renishaw 公司的 Renishaw-invia 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪对复合材中碳成分的有序度进行分析;采用 X 射线光电子能谱(XPS)和氮气吸附-脱附测试对样品的表面化学成分和多孔性进行分析;使用科斯特 CS 350H 电化学工作站进行电化学测试。

1.2 材料的制备

1.2.1 碳布预处理

配置硝酸溶液(体积比为 1:3),转移至 70 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,填充比为 50%。将碳布裁剪成 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 大小浸入到装有硝酸溶液的反应釜中 160°C 水热反应 2 h,室温冷却后用丙酮、乙醇、去离子水分别超声洗涤三次, 70°C 干燥 12 h 得到预处理碳布。

1.2.2 碳布负载 WO_3 纳米复合材料的制备

称量 $5.28 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,溶解于 160 mL 去离子水中,用稀硝酸对以上溶液进行滴定,使其 pH 值保持在 1.5 左右,得到无色透明溶液。将所得溶液转移至 75 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中,浸入预处理的碳布($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$),并将其放置于 180°C 的烘箱中保温 24 h,自然冷却到室温取

出反应产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次, 60 ℃ 干燥 7 h, 然后进行 350 ℃ 热处理 1 h, 升温速率为 5 ℃/min, 自然冷却到室温得到碳布负载 WO₃ 纳米片层复合材料。

1.2.3 碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的制备

WO₃ 外包覆薄碳层是通过浸渍-煅烧法来实现。首先配置前驱体溶液: 称取 1.84 g 的 CTAB 溶于 56 mL 的去离子水中, 超声分散直到形成无色透明溶液。在以上溶液中分别加入 0.28 g 的间苯二酚、11.3 mL 无水乙醇、0.1 mL 氨水, 35 ℃ 加热搅拌 30 min 后逐滴加入 0.4 mL 的甲醛形成豆沙色的均匀混合前驱体溶液。将 1.2.2 步骤所制备样品充分浸入到前驱体溶液中, 35 ℃ 水浴保温 6 h, 然后室温下老化 12 h, 700 ℃ 高温热处理 3 h 得到碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料。

1.3 电化学性能测试

测试所用电解液为 0.5 M 的 H₂SO₄ 电解液, 使用三电极体系, 所制备的碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料为工作电极, 铂片电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。测试包括循环伏安测试(cyclic voltammetry, CV), 恒流充放电测试(galvanostatic charge-discharge, GCD)以及交流阻抗测试(electrochemical impedance spectrum, EIS)。

根据循环伏安测试和恒流充放电测试得到的结果分别按以下公式计算出复合材料的比容量值:

$$C_g = \frac{\int I \times dV}{m \times V \times \Delta V} \tag{1}$$

$$C_g = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \tag{2}$$

式(1)、(2)中: I 为放电电流(A), m 为电极片上负载活性材料的质量(g), v 为扫描速率(V s⁻¹), ΔV 为电位窗口(V), Δt 为放电时间(s)。

2 结果与讨论

2.1 碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的表征

图 1 是碳布负载 WO₃ 与碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的 XRD 衍射图谱。可以看出, 未进行碳包覆的纳米复合材料对应六方相 WO₃ 的标准图谱(JCPDS No. 35-1001), 经过碳包覆的纳米复合材料对应四方相 WO₃ 的标准图谱(JCPDS No. 89-1287), 说明高温热处理会引起 WO₃ 晶相的转变。且经过碳包覆的纳米复合材料, 其衍射峰强度更高, 峰形更加尖锐, 衍射峰的位置和数目均与标准 PDF 卡片一一对应, 没有杂质峰出现, 表明所制备的样品纯度较高, 结晶性良好。另外在 26 ° 附近出现了不规整的馒头峰, 可能是源于无定形碳

层的存在^[6]。

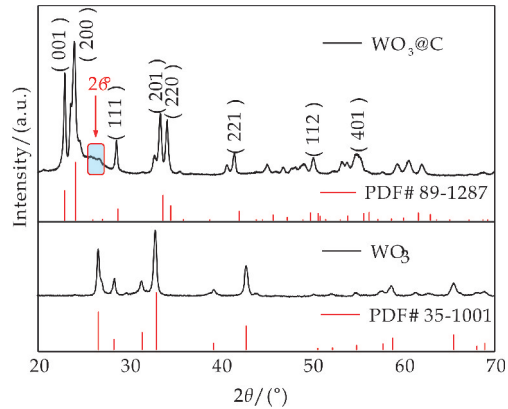


图 1 碳布负载 WO₃ 与碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的 XRD 衍射图谱

图 2 是碳布负载 WO₃ 与碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的 Raman 图谱。相比之下, 未进行碳包覆的纳米复合材料原子之间化学键的振动模式较为显著, 显示位于 245 cm⁻¹, 368 cm⁻¹ 处的峰属于 W—O—W 键的弯曲模型, 位于 670 cm⁻¹, 807 cm⁻¹ 处的峰是由 O—W—O 键的拉伸振动引起, 位于 927 cm⁻¹ 处的峰, 归因于 W⁶⁺=O 的伸缩振动模式^[7,8]。而 1 353 cm⁻¹ (D-带) 和 1 598 cm⁻¹ (G-带) 附近的两个峰分别对应 C 的 Sp² 轨道杂化和材料的无序结构, 表明复合样品中石墨相碳和无定形碳的存在。经过碳包覆的纳米复合材料, WO₃ 的典型特征峰不明显但依旧显现, D-带与 G-带的强度明显增强, I_D/I_G 值从未进行碳包覆时的 0.73 增加至碳包覆后的 0.98, 表明包覆层主要以石墨相的碳存在^[9]。

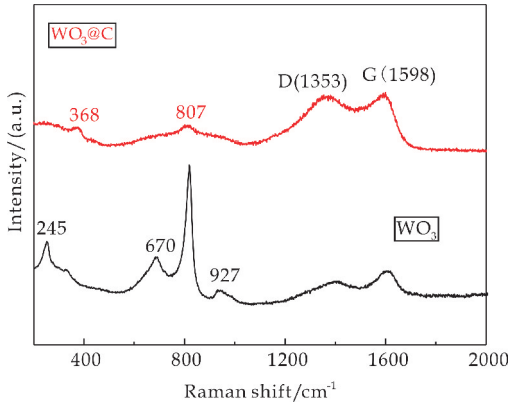
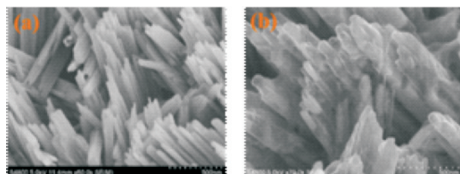


图 2 碳布负载 WO₃ 与碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的 Raman 图谱

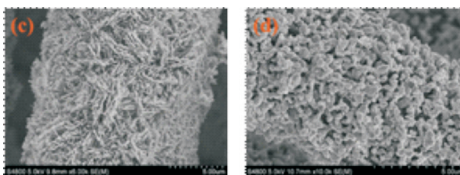
图 3 显示了碳布负载 WO₃ 与碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的 SEM、TEM 照片。其中, 图 3 (a) 为未进行碳包覆的 WO₃ 纳米复合材料的 SEM 照片, 呈现出一种相互插嵌的层级结构均匀生长于碳纤维布表面。图 3 (b) 为 WO₃@C 纳米复合材料的 SEM 照片, 与图 3 (a) 相比, 片层的棱角变的光滑细腻, 表面有一层透明物质包裹在了片层表面

且片层之间的间隙已经不是很分明,与未进行碳包覆之前的形貌非常接近,说明碳包覆过程并未破坏氧化钨原有的结构。

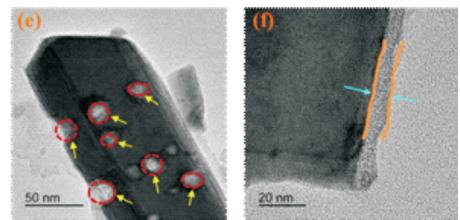
图 3(e)、(f)为 $\text{WO}_3@\text{C}$ 纳米复合材料不同放大倍数的 TEM 照片。可以看出,经过碳包覆处理的氧化钨纳米片层表面呈现出大小不一的孔洞,且片层边缘有明显的无定形碳层。孔洞的产生可能是源于树脂基聚合物层通过 CTAB 自组装到氧化钨纳米粒子的表面,经过高温处理,表面的树脂基聚合物转化为碳层,其中的 CTAB 模板分解所形成的孔洞暴露出碳层内部的氧化钨,而氧化钨在高温处理时热稳定性不好,图 3(d)是未经碳包覆的氧化钨在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理 3 h 后的形貌,与未热处理的复合材料(如图 3(c)所示)相比,碳纤维表面原有的层级结构且致密的氧化钨分解为稀疏的小颗粒,则表明氧化钨在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时存在一定的热分解现象。因此 CTAB 胶团分解的位置同时引起了内部氧化钨的分解,从而在氧化钨的表面产生了孔洞^[10,11]。这种均匀碳层的存在保证了核心 WO_3 的结构稳定性,使其免受 H_2SO_4 电解液的侵蚀,另一方面其本身良好的导电性也减小了复合材料的内阻,提高了电极材料的导电性。



(a) 碳布负载 WO_3 的 SEM 照片 (b) 碳布负载 $\text{WO}_3@\text{C}$ 的 SEM 照片



(c) 碳布负载 WO_3 未热处理的 SEM 照片 (d) 碳布负载 WO_3 热处理后的 SEM 照片

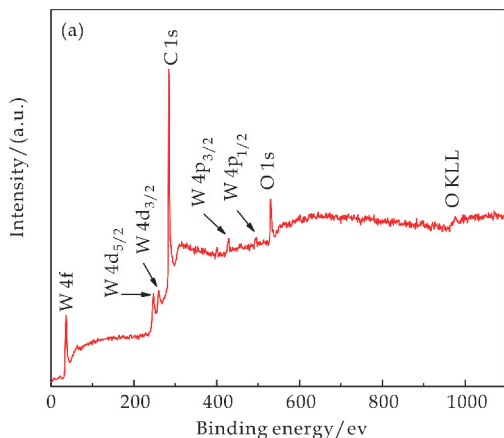


(e)、(f) 碳布负载 $\text{WO}_3@\text{C}$ 不同放大倍数的 TEM 照片

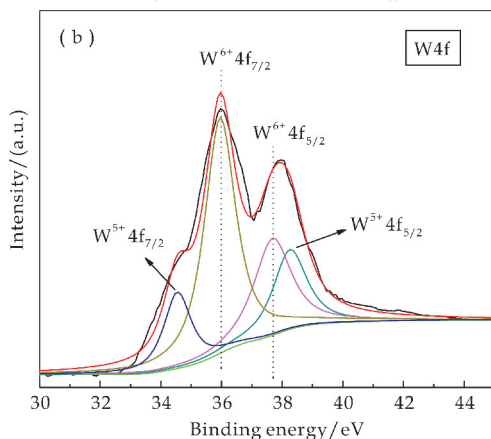
图 3 碳布负载 WO_3 和碳布负载 $\text{WO}_3@\text{C}$ 的 SEM 和 TEM 照片

为了进一步确定所制备样品的表面元素组成及状态,对其进行了 X 射线光电子能谱测试(如图 4 所示)。其中,图 4(a)为全谱图,显示产物存在 W、O、C 三种元素。W4f 的高分辨图谱(如图 4(b)

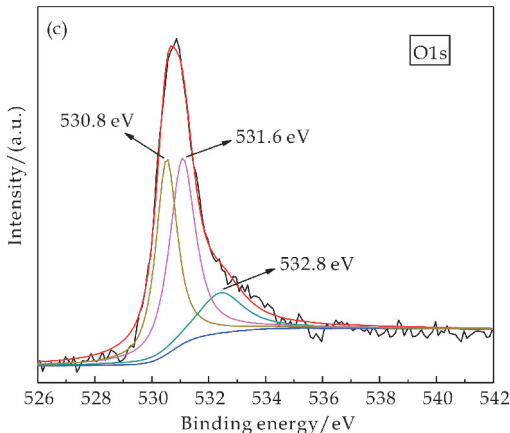
所示)中 W^{5+} 的衍射峰比 W^{6+} 的衍射峰要弱很多,说明所制备样品几乎都是 WO_3 ^[12]。O1s 的高分辨图谱(如图 4(c)所示)显示位于 532.8 eV 、 531.6 eV 以及 530.8 eV 的衍射峰,分别代表了 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 以及 $\text{W}-\text{O}$ 键的振动模式。C 1s 的 XPS 衍射图谱(图 4(d))呈现出了碳不同类型的成键方式,位于 290.2 eV 、 286.3 eV 以及 284.8 eV 的三个衍射峰,分别代表了 sp^2 混合碳、 $\text{C}=\text{O}$ 以及 $\text{C}-\text{C}$ 键的振动模式^[13,14]。这间接反应了碳布表面优异官能团的存在,这些官能团有利于纳米粒子在碳纤维表面的均匀成核,在改善碳纤维与复合材料之间的粘合性方面起着重要作用。



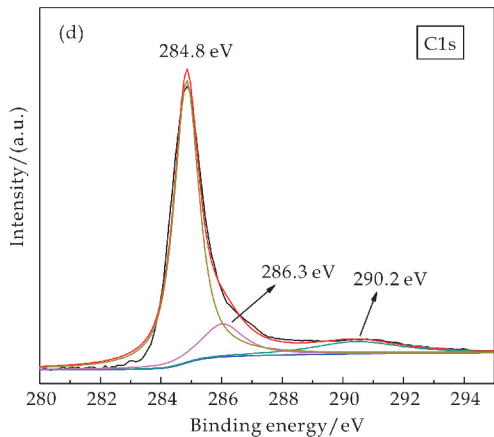
(a) 碳布负载 $\text{WO}_3@\text{C}$ 的 XPS 全谱图



(b) W4f 区域的高分辨 XPS 谱图



(c) O1s 区域的高分辨 XPS 谱图



(d) C1s 区域的高分辨 XPS 谱图
图 4 碳布负载 WO₃@C 复合材料的 XPS 谱图

多孔结构的纳米复合材料,需要借助相应的比表面积和孔径分布测试对它做进一步分析,图 5 为所制备样品的氮气吸附-脱附曲线,插图为孔径分布图。

可将其归类为 IV 型等温线,是中等孔的特征表现,低 P/P₀ 区曲线凸向上,高的 P/P₀ 区,吸附质发生毛细管凝聚,等温线迅速上升,由于毛细管凝聚效应,在这个区域内发生滞后现象,即脱附等温线出现在吸附等温线的上方,产生吸附滞后,呈现 H3 型滞后环,是由层状结构产生的狭缝孔所引起的^[15]。WO₃@C 纳米复合材料的比表面积为 13.674 m² g⁻¹,孔容为 0.052 4 cm³ g⁻¹,高于 WO₃ 纳米复合材料的比表面积(7.590 m² g⁻¹)与孔容(0.032 7 cm³ g⁻¹)。

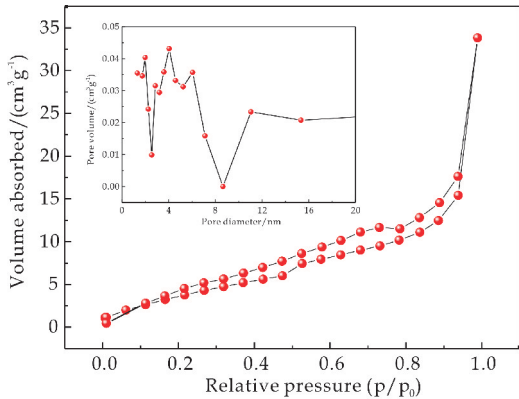


图 5 碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的氮气吸附-脱附曲线(插图为其孔径分布图)

插图的孔径分布图则表明复合材料中微孔与介孔的存在,这对离子在储能应用中的扩散是最有利的,因为这种多孔结构所形成的纳米通道可以使电解液更好地渗透,增加电极材料的反应活性位点,改善电极材料的电容性行为,提高电极材料的比电容和性能。

2.2 碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的电化学性能测试

图 6 为所制备样品在不同扫描速率时的线性循环伏安曲线(CV)。从图 6 可以看出,电极的 CV 曲线近似为对称规则的类矩形,表明该电极具有良好的电容性能。当扫描速率从 10 mV s⁻¹ 增加至 100 mV s⁻¹ 时,曲线的形状无明显变化但其面积在逐渐增加,表明材料有较好的循环可逆性和倍率性能^[16]。

另外,曲线没有呈现出明显的氧化还原峰,可能是由于表面碳层的存在,阻碍了产生赝电容的氧还原反应完全进行,其测试过程中发生的储能机制部分是复合材料所产生的双电层效应。当碳纤维布的负载量为 6.0 mg cm⁻² 时,电极的质量比电容在 10 mV s⁻¹ 的扫速下可以达到 214.4 F g⁻¹。随着扫描速率的增加,比容量逐渐减少,但减少的趋势是在逐渐变缓,因为大扫描速率下,吸附几乎只发生在材料近表面,扫描速率的影响力在逐渐减弱^[17]。

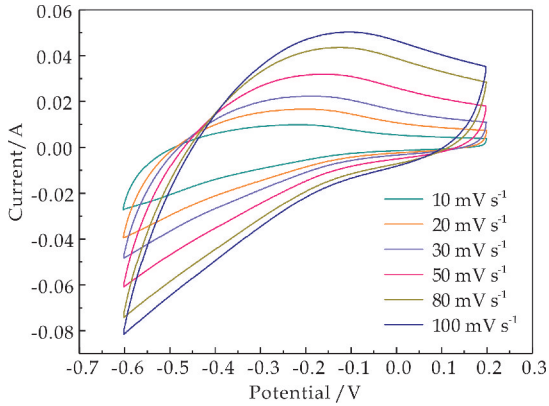


图 6 碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料的线性循环伏安曲线

为了进一步分析生长在碳纤维布表面的 WO₃@C 纳米复合材料的电荷储存能力,对其进行了恒流充放电测试(GCD),其结果如图 7 所示。GCD 曲线基本保持良好的对称性,则表明复合材料良好的可逆性,且随着电流密度的增加,放电时间在逐渐减少,这主要是由于大电流充放电时,大量的电解液离子会短时间吸附在电极表面,电解液中的离子传质速率降低,造成界面处的电解液离子浓度急速下降,最终导致电极上由液相扩散引起极大的极化作用,随着反应的进行,此步骤对反应过程形成控制步骤,即使外加电位不断积累,电极上电荷增加速率也相对较慢,最终导致电极材料的容量损失^[18]。根据公式(2)计算得出在 2.0 A g⁻¹、3.0 A g⁻¹、4.0 A g⁻¹、5.0 A g⁻¹、8.0 A g⁻¹ 的电流密度下,质量比电容分别是 192.0 F g⁻¹、126.8 F g⁻¹、102.6 F g⁻¹、60.7 F g⁻¹,证实了以上分析结果。同时,放电瞬间没有明显的压降显示说明了电极活性材料极低的内阻,而这很大程

度上源于 WO_3 @C 原位生长于碳布基体之上,使得高导电性柔性基体同时也发挥了集流体的作用,减少了活性材料与集流体间的接触电阻,优化了充放电动力学过程,实现了电子/离子的快速传输^[19].

GCD 曲线中放电时间比充电时间长,造成这种现象的原因推测是与电解池中的静电力和电解液离子的浓度梯度有关. 电解液中阳离子的运动依赖于电场力和浓度梯度力的合力. 在放电初期,由于 WO_3 晶格中阳离子浓度较高,浓度梯度力可以促使晶格中阳离子进入电解液中,浓度梯度力的方向与电场力的方向相同. 当放电接近结束时,电解液中阳离子浓度增加到一定程度,浓度梯度力的方向将与电场力的方向相反,当在电极材料上施加小电流密度时,电场力减小,阳离子很难从离子存储空间逃逸到电解质溶液中,因此放电过程的动力学减弱,放电时间延长. 随着电流密度的增大,电场力增大, WO_3 离子存储空间中的阳离子更容易逃逸到电解质溶液中,因此放电时间延长现象减弱,充放电时间差距减小^[20].

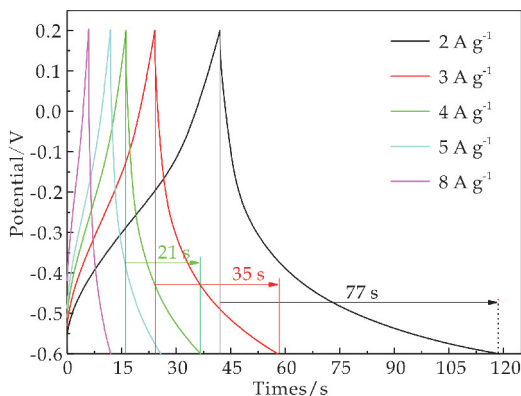


图 7 碳布负载 WO_3 @C 纳米复合材料的恒流充放电曲线

电化学阻抗测试可以用于探究离子的传输行为,图 8 是 WO_3 和 WO_3 @C 两种材料的奈奎斯特(Nyquist)对比图. 一般的电极过程是由电荷传递和扩散两个过程共同控制,反应在 Nyquist 图中分别为高频区的半圆和低频区的直线,从图 8 中可以看出,两种材料的 Nyquist 曲线中高频区的半圆几乎不显现,则表明电荷转移过程中阻抗极小,复合材料具有优异的导电性. 而低频区的直线部分代表了离子在材料内的扩散迁移过程,当低频区呈现出一条 45° 倾斜的直线,则表明离子迁移受扩散控制,如果离子迁移不受扩散控制,而是纯电容效应,其就会表现出一条垂直的直线^[21]. WO_3 @C 电极的 Nyquist 曲线由起初时的近垂直趋势逐渐转变为接近 45° 的倾斜直线,表明电极在与电解液体接触时离子传输由电容型行为逐渐转变为受扩散控制.

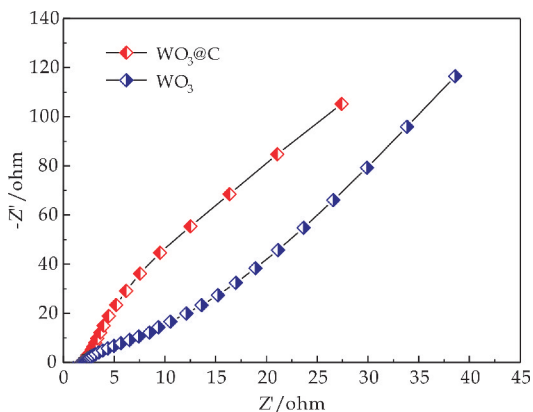


图 8 碳布负载 WO_3 与碳布负载 WO_3 @C 纳米复合材料的 Nyquist 图

通过对电极材料在恒定电流密度下进行不同次数的充放电测试,得到一系列曲线来分析其循环稳定性. 图 9 是在 2.0 A g^{-1} 的电流密度下 WO_3 和 WO_3 @C 两种复合材料分别循环 5 000 和 10 000 次后比容量的保持情况. 从图 9 可以看出,10 000 次循环后, WO_3 @C 复合材料的比电容保留率上升到 124%. 这可能是由于:随着循环的进行,电极材料在电解液中的浸润性增强,有利于电解液离子进入材料层间存储更多的电荷^[22]. 而 WO_3 复合材料的比电容在 5 000 次循环后保留率仅有 2.65%,因此经过碳包覆处理的纳米复合材料的循环稳定性明显优于单纯的负载相. 一方面是由于表面碳层可以作为保护层有效避免 WO_3 纳米片层在酸性电解液中长时间浸泡而遭受腐蚀,从而引起结构的坍塌. 另一方面,为充放电过程中存在的体积膨胀/收缩提供了有效的物理缓冲层,减少了长期充放电循环过程中比容量的损失.

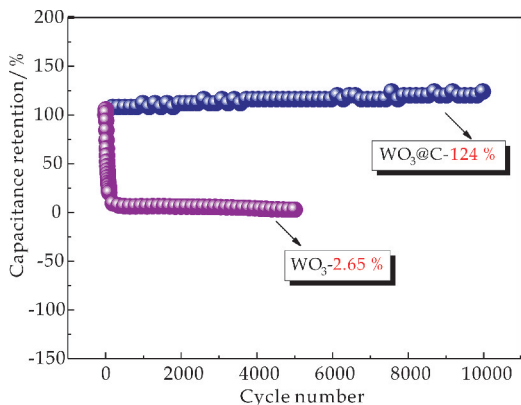


图 9 碳布负载 WO_3 与碳布负载 WO_3 @C 纳米复合材料的循环性能测试

为了探究碳布负载 WO_3 @C 电极材料在储能过程中主要是以何种形式存储电荷,对其进行了相应的计算. 对于电容性储能装置来说,电极上储存的电荷主要来源于两个部分:扩散控制存储的电荷以及表面电容效应控制存储的电荷,其 CV 曲线中

电流与扫描速率的关系(公式(3))可以将两者区分开来,通过公式(3)的变形(公式(4))绘制 $\log i$ 与 $\log v$ 的关系图,图 10 为电极材料电流与扫速的幂次关系图。可以看出,两者呈现很好的线性关系,经过线性拟合得出 b 值约为 0.87,表现出了扩散和表面电容效应共同控制的电荷存储行为。

为了进一步量化受表面电容效应控制存储的电荷和受扩散控制存储的电荷对总电容的贡献,根据公式(5),曲线中的伏安电流可以分为两部分,其中 $k_1 v$ 、 $k_2 v^{1/2}$ 分别对应电容型电荷存储贡献的电流与离子扩散控制的电荷存储贡献的电流。如图 10 中插图($k_1 v$ 与扫描速率的柱状关系图)所示,当扫描速率从 0.01 V s^{-1} 增加到 0.1 V s^{-1} 时,表面电容效应控制存储的电荷逐渐占主导作用,与以上 b 值计算出的结果所得到的结论是一致的^[23]。

$$i = av^b \tag{3}$$

$$\log i = b \log v + \log a \tag{4}$$

$$i(\text{V}) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{5}$$

式(3)、(4)、(5)中: i 为扫描速率为 v 时所得到的电流大小, a 、 b 、 k_1 、 k_2 为可调参数。

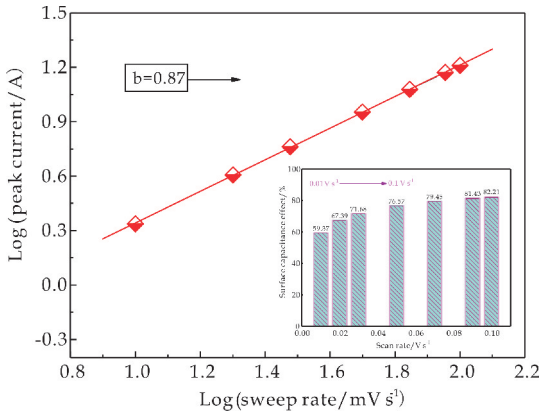


图 10 碳布负载 WO₃@C 电极材料电流与扫速的幂次关系图(插图为表面电容效应控制存储的电荷对总电容的贡献)

3 结论

本文采用溶剂热法并结合高温热处理在柔性碳布基底上原位合成具有层级结构的 WO₃ 纳米复合材料,再通过浸渍-煅烧法对碳布基底上的 WO₃ 纳米复合材料进行碳包覆处理,最终合成碳布负载 WO₃@C 纳米复合材料,并将其用于超级电容器电极材料的构建。

碳布表面 WO₃ 片层之间相互插嵌生长,在增大电极材料比表面积的同时构建起了稳固的导电网络,而表面碳层的包覆进一步填充了片层之间的间隙,促进了复合材料的整体稳定性与导电性。该复合材料在 10 mV s^{-1} 的扫速下和 2 A g^{-1} 的电流密度下比容量分别可以达到 214.4 F g^{-1} 和 192.0 F g^{-1} 。在 2.0 A g^{-1} 的电流密度下对复合材料进行

10 000 次的循环性能测试后,比容量保留率上升到 124%,具有良好的循环稳定性,以上结果表明该复合材料作为一种超级电容器电极材料具有潜在的应用价值,为储能领域电极材料的应用提供一定的借鉴意义。

参考文献

[1] Sharma K, Arora A, Tripathi S K. Review of supercapacitors: Materials and devices[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21: 801-825.

[2] Huang H, Chu X, Su H, et al. Massively manufactured paper-based all-Solid-state flexible micro-supercapacitors with sprayable MXene conductive inks [J]. Journal of Power Sources, 2019, 415(1): 1-7.

[3] Kesavan T, Sasidharan M. Palm spathe derived N-doped carbon nanosheets as a high performance electrode for Li-ion batteries and supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(14): 12 160-12 169.

[4] Wang T, Chen H C, Yu F, et al. Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors [J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 545-573.

[5] Huang Y, Li Y, Zhang G, et al. Simple synthesis of 1D, 2D and 3D WO₃ nanostructures on stainless steel substrate for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 778: 603-611.

[6] Samal R, Chakraborty B, Saxena M, et al. Facile production of mesoporous WO₃-rGO hybrids for high-performance supercapacitor electrodes: An experimental and computational study[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(2): 2 350-2 359.

[7] Salmaoui S, Sediri F, Gharbi N. Characterization of h-WO₃ nanorods synthesized by hydrothermal process[J]. Polyhedron, 2010, 29(7): 1 771-1 775.

[8] Liu Z, Li P, Dong Y, et al. Facile preparation of hexagonal WO₃ · 0.33H₂O/C nanostructures and its electrochemical properties for lithiumion batteries[J]. Applied Surface Science, 2017, 394: 70-77.

[9] Xiong Y, Wang C, Jin C, et al. Discarded biomass derived ordered hierarchical porous WO₃-C as advanced electrochemical materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13 897-13 906.

[10] 关卜源. 协同自组装法合成多功能介观纳米复合材料[D]. 长春: 吉林大学, 2014.

[11] 毛 莉. 碳纳米材料的可控制备、表征及应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.

[12] Qiu M, Sun P, Shen L, et al. WO₃ nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 19(4): 7 266-7 273.

[13] An X, Jimmy C Y, Wang Y, et al. WO₃ nanorods/graphene nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO₂ gas sensing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(17): 8 525-8 531.

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0114-07

混晶 TiO₂ 颗粒尺寸及相转变温度依存模型研究

于成龙¹, 刘 航¹, 齐 勇², 李梦园², 宋 杰¹, 程 航¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:实验原料及方法对于制备的 TiO₂ 粉体的颗粒尺寸和相转变温度具有重要影响. 本文搜集了近年来涉及 TiO₂ 相转变的相关文献, 并探究了其实验所用钛源 A、实验方法 B 对其颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 的影响. 结果表明, 实验方法 B 对颗粒尺寸 C 的影响更显著, 实验所用钛源 A 对相转变温度 D 的影响更显著; 与相转变温度 D 相比, 钛源 A 及实验方法 B 对颗粒尺寸 C 的影响更显著; 通过四层卷积神经网络建立了颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 依存模型, 并计算模型预测相转变温度 D_p 值与真实相转变温度 D 值的相对误差 Re, 除其中一组预测结果异常外, 剩余 29 组的相对误差均不超过 10%, 最大相对误差为 8.79%, 预测结果准确率较高.

关键词:混晶 TiO₂; 相转变; 四层卷积神经网络
中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

Study on particle diameter and phase transition temperature dependence model of mixed phase TiO₂

YU Cheng-long¹, LIU Hang¹, QI Yong², LI Meng-yuan²,
SONG Jie¹, CHENG Hang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Many investigation show that the raw materials and methods have an important effect on the particle diameter and phase transition temperature of the TiO₂ particles. Therefore, this paper has collected relevant literatures related to the phase transition of TiO₂ in recent years and explored the effects of titanium source A and experimental method B on its particle diameter C and thus the phase transition temperature D. The results show that the experimental method B has a more significant effect on the particle diameter C, and the titanium source A has a more significant effect on the phase transition temperature D. The effect of titanium source A and experimental method B on particle diameter C is more significant than phase transition temperature D. Subsequently, a four-layer convolutional neural network is used to establish a particle diameter C and phase transition temperature D dependent model and calculate the relative error Re. Except for one group with abnormal prediction results, the relative errors of the remaining 29 groups are not more than 10%, and the maximum relative

* 收稿日期:2019-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51302159); 陕西科技大学先进能源材料实验室夏季暑期大团队工作创新计划项目(GTWT-2018-02)

作者简介:于成龙(1979—),男,江苏盐城人,副教授,博士,研究方向:先进能源材料

error is 8.79%.

Key words: mixed phase TiO_2 ; phase transition; four-layer convolutional neural network

0 引言

相对于纯相 TiO_2 而言,锐钛矿-金红石混晶 TiO_2 中锐钛矿相价带的结合能高于金红石相($\sim 0.4 \text{ eV}$),光生电子将从金红石相转移到锐钛矿相,从而显著降低了混晶 TiO_2 的有效带隙^[1]. 由于锐钛矿与金红石两者带隙的不同,在两相接触界面产生能带弯曲,导致两相界面存在空间电荷区从而实现了光生电子-空穴的高效分离^[2]. 制备混晶 TiO_2 的过程中涉及锐钛矿相 TiO_2 到金红石相 TiO_2 成核和生长的过程,由于锐钛矿相的(112)双界面位点结构与金红石相 TiO_2 相似,因此金红石相 TiO_2 可能在此发生成核,此外,锐钛矿相向金红石相转化是一个重建的过程,存在键的断裂和重整,原始的键被扭曲但被保留,在相转变过程中,锐钛矿相中的(112)晶面会被保留为金红石相的(100)晶面^[3].

大量实验证实混晶 TiO_2 与其单一相相比均具有更高的光催化活性. 例如,采用溶胶-凝胶法并在 600°C 退火可制备球形亚微米级混晶 TiO_2 ,与纯锐钛矿相 TiO_2 相比,锐钛矿-金红石混晶 TiO_2 由于具有协同效应及更高的比表面积从而促进了光生载流子的分离效率,最终表现出更高的光催化活性^[4]. 通过水热等工艺可合成具有金红石相 TiO_2 包裹的锐钛矿相 TiO_2 纳米纤维核异质结构 TiO_2 ,光催化降解甲基橙的结果表明此结构具有较高的光催化活性,约为 P25 的 3 倍^[5]. 采用溶胶-凝胶法在 400°C 至 900°C 不同的退火温度条件下可发生从锐钛矿相 TiO_2 到混晶 TiO_2 最后到金红石相 TiO_2 的相转变,退火温度为 600°C 所制备出的混晶 TiO_2 具有最高的光催化活性,退火温度为 900°C 所制备纯相的金红石 TiO_2 光催化活性最低^[6]. 采用一步水热法并在 600°C 煅烧 2 h 可制备出不同比例的锐钛矿-金红石 TiO_2 混晶,随着金红石比例的增加,混晶 TiO_2 的光催化效率先增加后减小,当金红石相的比例为 20%时光催化效率最高^[7]. 采用溶胶-凝胶法并在 400°C 至 600°C 煅烧可合成不同比例的混晶 TiO_2 ,在紫外光光照下降解气相苯的结果表明, 450°C 煅烧制备的混晶 TiO_2 中金红石相质量分数为 6.30%,84 min 时苯去除率最高为 99.73%^[8].

以光催化过程为例,所制备出粉体颗粒尺寸的大小会改变其相转变温度程度,进而影响其光催化性能的优劣. 研究发现,实验原料及方法对于所制备粉体的颗粒尺寸有重要影响,因此,有必要探明实验方法、原料对其颗粒尺寸的影响,并以此为依据建立模型,探明颗粒尺寸和相转变温度的相对独立关系.

1 原料、方法对颗粒尺寸及相转变温度的影响

1.1 颗粒尺寸及相转变温度聚类划分

本文搜集了近年来涉及 TiO_2 相转变的相关文献并将其所采用的实验原料、方法、颗粒尺寸及相转变温度等参数总结列于表 1.

首先采用 K 均值聚类算法将颗粒尺寸及相转变温度进行聚类划分并采用 Loss 值评价算法的误差程度, Loss 值定义如式(1)所示,其中, x_i 为各组颗粒尺寸及相转变温度的实际值, x_f 为各聚类中心点的值. 然后将钛源及实验方法分别标记为 A、B 输入,颗粒尺寸及相转变温度分别标记为 C、D 输出. 最终将颗粒尺寸聚类为 6~60 nm、60~290 nm、290~960 nm,聚类中心点 x_{fC} 的值分别为 19 nm、140 nm、755 nm,计算得到的 Loss1 为 31 nm. 将相转变温度以 600°C 为界限聚类为小于 600°C 或大于等于 600°C ,聚类中心点 x_{fD} 的值分别为 533°C 、 810°C ,计算得到的 Loss2 为 103°C . 图 1(a)、(b)分别为颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 聚类收敛程度图,由图可得该聚类结果可靠.

$$\text{Loss1, Loss2} = \frac{\sum \sqrt{(x_i - x_f)^2}}{30} \quad (1)$$

随后分别以钛源 A 及实验方法 B 为基准,探究实验所用钛源及实验方法 A、B 对颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 的影响. 以实验所用钛源 A 为基准对应的各原料准确率及总准确率分别如式(2)、(3)所示,其中, P_{iA} 为以原料为基准对应的准确率, P_{tA} 为以原料为基准对应的总准确率, B_i 为第 i 组钛源对应的实验方法数总和. 以实验所用方法 B 为基准对应的各方法准确率及总准确率分别如式(4)、(5)所示,其中, P_{iB} 为以方法为基准对应的准确率, P_{tB} 为以方法为基准对应的总准确率, A_i 为第 i 组实验方法对应的钛源数总和.

表 1 实验原料、方法、颗粒尺寸及相转变温度参数表

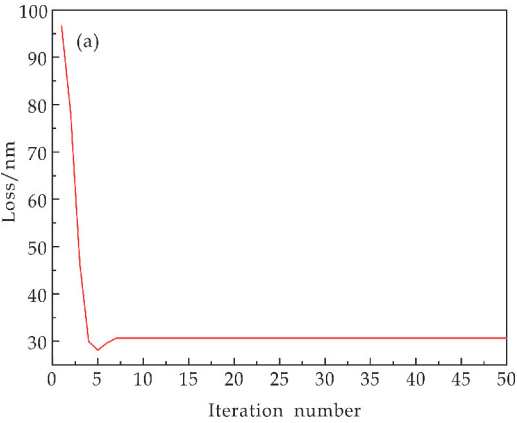
钛源	其他原料	实验方法	颗粒尺寸/nm	相转变温度/℃
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Pluronic P123	水热法	6	500 ^[9]
锐钛矿 TiO ₂	—	高压扭转法	7	200 ^[10]
Ti(C ₄ H ₉ O) ₄	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si、OMHS	溶胶-凝胶法	9	600 ^[11]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	Pluronic P123、SnCl ₄ ·5(H ₂ O)、NH ₃ ·H ₂ O	溶胶-凝胶法	9.9	350 ^[12]
TiCl ₄	C ₂ H ₆ O	溶胶-凝胶法	10	600 ^[13]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	PEO ₂₀ -PPO ₇₀ -PEO ₂₀ 、HNO ₃	溶胶-凝胶法	10	700 ^[14]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	NH ₂ -H ₂ BDC、DMF、CH ₃ OH	水热法	11	500 ^[15]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	C ₂ H ₆ O	超声化学法	11	600 ^[16]
TiCl ₃	H ₂ O ₂ 、HCl	微波辅助水热法	12	830 ^[17]
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	C ₃ H ₈ O	溶胶-凝胶法	14.5	400 ^[18]
C ₁₅ H ₃₆ O ₄ Ti	C ₂ H ₆ O、C ₂ H ₄ O ₂	溶胶-凝胶法	15	500 ^[19]
P25	—	真空气氛烧结法	19.9	800 ^[20]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	TiCl ₃ 、C ₃ H ₈ O、CH ₄ N ₂ O、HF	溶剂热法	20	180 ^[21]
Ti 靶	PTB7-Th、PC ₇₁ BM、C ₃ H ₈ O ₂ 、C ₂ H ₇ NO、MoO ₃ 、	磁控溅射沉积法	20	300 ^[22]
TiO ₂	CeO ₂	球磨法	20	600 ^[23]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	C ₆ H ₈ O ₇ 、C ₆ H ₁₂ N ₄ 、C ₂ H ₆ O	水热法	21	600 ^[24]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	AgNO ₃ 、C ₂ H ₆ O、HNO ₃	溶胶-凝胶法	22	600 ^[25]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	HCl	水热法	22.2	200 ^[26]
C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	HCl、Pluronic P123、C ₂ H ₆ O、(CH ₂ OH) ₂	表面活性剂辅助自组装法	23.4	850 ^[27]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ~xH ₂ O、CH ₃ COOH、HNO ₃	水热法	24.2	600 ^[28]
TiCl ₄	C ₄ H ₈ O ₂ 、C ₉ H ₂₁ O ₃ B	化学气相沉积法	45	500 ^[29]
锐钛矿 TiO ₂	Co(NO ₃) ₂	水热法	45	900 ^[30]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	H ₁₂ N ₂ O ₁₂ Zn、C ₂ H ₆ O、C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na、HCl	溶胶-凝胶法	60	600 ^[31]
Ti 箔	NH ₄ F、(CH ₂ OH) ₂	电化学阳极氧化	80	700 ^[32]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Zr、C ₈ H ₂₀ O ₄ S、C ₂ H ₆ O	水热法	90	550 ^[33]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	C ₃ H ₈ O	溶胶-凝胶法	100	700 ^[34]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	C ₂ H ₆ O	溶胶-凝胶法	290	500 ^[35]
C ₃ H ₉ NO ₇ Ti	V ₂ O ₅ 、NH ₄ OH、C ₆ H ₈ O ₇	溶胶-凝胶法	635	500 ^[36]
Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	C ₈ H ₂₀ O ₄ S	静电纺丝法	668	1 000 ^[37]
C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	(C ₈ H ₈) _n 、C ₂ H ₆ O、NH ₃ ·H ₂ O、SnCl ₂	模板法	960	500 ^[38]

$$P_{iA} = \left(\frac{\text{Correct number of clusters}}{B_i} \right) \times 100\% \tag{2}$$

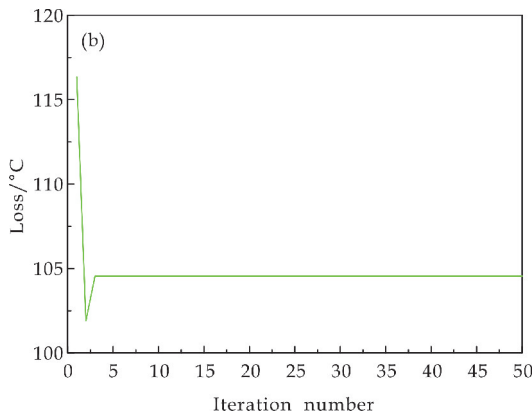
$$P_{tA} = \sum \left(P_{iA} \times \frac{B_i}{30} \right) \times 100\% \tag{3}$$

$$P_{iB} = \left(\frac{\text{Correct number of clusters}}{A_i} \right) \times 100\% \tag{4}$$

$$P_{tB} = \sum \left(P_{iB} \times \frac{A_i}{30} \right) \times 100\% \tag{5}$$



(a)颗粒尺寸 C 聚类收敛程度图



(b)相转变温度 D 聚类收敛程度图

图 1 颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 聚类收敛程度图

1.2 实验所用钛源及方法对颗粒尺寸的影响

1.2.1 实验所用钛源对颗粒尺寸的影响

实验中所用钛源为 TiCl₃、P25、TiO₂、Ti 靶、Ti(C₄H₉O)₄、Ti 箔、C₃H₉NO₇Ti 时制备的粉体,均对应有唯一颗粒尺寸,准确率均为 100%。

钛源为锐钛矿 TiO₂ 时,采用水热法及高压扭转法制备的粉体颗粒尺寸在 6~60 nm,准确率为 100%。钛源为 TiCl₄ 时,采用溶胶-凝胶法或化学气相沉积法制备的粉体颗粒尺寸在 6~60 nm,准确率为 100%。钛源为 C₁₆H₃₆O₄Ti 时,采用表面活性剂辅助自组装法和溶胶-凝胶法制备的粉体颗粒尺寸在 6~60 nm,采用模板法制备的粉体颗粒尺寸在 290~960 nm,准确率为 67%。钛源为 C₁₂H₂₈O₄Ti 采用水热法和溶胶-凝胶法制备的粉体颗粒尺寸均在 6~60 nm,准确率为 100%。钛源为 Ti₄(OCH₃)₁₆ 时,采用溶胶-凝胶法和水热法制备的粉体颗粒尺寸在 6~290 nm 范围内,采用超声化学法和溶剂热法制备的粉体颗粒尺寸范围在 6~60 nm,采用静电纺丝法制备的粉体颗粒尺寸范围在 290~960 nm,准确率为 80%。

因此,总准确率为 87.33%。对比可得,若制备粉体的颗粒尺寸在 6~60 nm 可优先采用的钛源为锐钛矿 TiO₂、TiCl₄、C₁₂H₂₈O₄Ti;若制备粉体的颗粒尺寸在 60~290 nm 可优先采用的钛源为 Ti₄(OCH₃)₁₆;若制备粉体的颗粒尺寸在 290~960 nm 可优先采用的钛源为 C₃H₉NO₇Ti。

1.2.2 实验方法对颗粒尺寸的影响

实验方法为表面活性剂辅助自组装法、超声化学法、磁控溅射沉积法、电化学阳极氧化法、高压扭转法、化学气相沉积法、静电纺丝法、模板法、球磨法、溶剂热法、微波辅助水热法、真空气氛烧结法时,制备的粉体均对应有唯一颗粒尺寸,准确率均为 100%。

实验方法为溶胶-凝胶法时,采用 Ti(C₄H₉O)₄、

TiCl₄、C₁₂H₂₈O₄Ti、C₁₆H₃₆O₄Ti 为原料制备的粉体颗粒尺寸范围均在 6~60 nm,采用 C₃H₉NO₇Ti 制备的粉体颗粒尺寸范围在 290~960 nm,采用 Ti₄(OCH₃)₁₆ 为原料制备的粉体颗粒尺寸在 6~290 nm,准确率为 83.33%;实验方法为水热法时,采用 C₁₂H₂₈O₄Ti 及锐钛矿 TiO₂ 为原料制备的粉体颗粒尺寸范围在 6~60 nm,采用 Ti₄(OCH₃)₁₆ 为原料制备的粉体颗粒尺寸 6~290 nm,准确率为 100%。

因此,总准确率为 93.89%。对比可得,若制备粉体的颗粒尺寸在 6~60 nm 可优先采用的实验方法为水热法;若制备粉体的颗粒尺寸在 60~290 nm 可优先采用的实验方法为电化学阳极氧化法;若制备粉体的颗粒尺寸在 290~960 nm 可优先采用的实验方法为静电纺丝法或模板法。对比总准确率可得,实验方法 B 与实验所用钛源 A 相比对制备粉体的颗粒尺寸产生的影响更为显著。

1.3 实验所用钛源及方法对相转变温度的影响

1.3.1 实验所用钛源对相转变温度的影响

实验中所用钛源为 TiCl₃、P25、TiO₂、Ti 靶、Ti(C₄H₉O)₄、Ti 箔、C₃H₉NO₇Ti 时,均对应有唯一相转变温度,准确率均为 100%。

钛源为锐钛矿相 TiO₂ 时,采用水热法的相转变温度大于 600 °C,采用高压扭转法的相转变温度小于 600 °C,准确率均为 50%。钛源为 TiCl₄ 时,采用溶胶-凝胶法的相转变温度大于 600 °C,采用化学气相沉积法的相转变温度小于 600 °C,准确率均为 50%。钛源为 C₁₆H₃₆O₄Ti 时,采用表面活性剂辅助自组装法的相转变温度大于 600 °C,采用模板法和溶胶-凝胶法的相转变温度小于 600 °C,准确率均为 67%。钛源为 C₁₂H₂₈O₄Ti 时采用水热法和溶胶-凝胶法的相转变温度均小于 600 °C,准确率为 100%。钛源为 Ti₄(OCH₃)₁₆ 时,采用水热法和溶胶-凝胶法的相转变温度大于或小于 600 °C 均可实现,采用超声化学法和静电纺丝法的相转变温度大于 600 °C,采用溶剂热法的相转变温度小于 600 °C,准确率为 80%。

因此,总准确率为 80.63%。对比可得,若相转变温度小于 600 °C 时可优先采用的钛源为 C₁₂H₂₈O₄Ti;若相转变温度大于等于 600 °C 时可优先采用的实验原料为 Ti₄(OCH₃)₁₆。

1.3.2 实验方法对相转变温度的影响

实验方法为表面活性剂辅助自组装法、超声化学法、磁控溅射沉积法、电化学阳极氧化法、高压扭转法、化学气相沉积法、静电纺丝法、模板法、球磨法、溶剂热法、微波辅助水热法、真空气氛烧结法时,均对应有唯一相转变温度。

实验方法为溶胶-凝胶法时,采用 Ti(C₄H₉O)₄

和 TiCl_4 为原料的相转变温度大于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 采用 $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_7\text{Ti}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 为原料的相转变温度小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 采用 $\text{Ti}_4(\text{OCH}_3)_{16}$ 为原料的相转变温度大于或小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 均可实现, 准确率为 66.67% ; 实验方法为水热法时, 采用锐钛矿相 TiO_2 为原料的相转变温度大于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 采用 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ 为原料的相转变温度小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 采用 $\text{Ti}_4(\text{OCH}_3)_{16}$ 为原料的相转变温度大于或小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 均可实现, 准确率为 66.67% 。

因此, 总准确率为 80.00% 。对比可得, 若相转变温度小于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时可优先采用的实验方法为溶胶-凝胶法; 若相转变温度大于等于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时可优先采用的实验方法为水热法。对比总准确率可得, 实验所用钛源 A 与实验方法 B 相比对相转变温度产生的影响更为显著。

1.4 钛源 A、方法 B、尺寸 C、温度 D 的关系分析

综上可得, 实验所用钛源 A 及实验方法 B 均对颗粒尺寸 C 及其相转变温度 D 有重要影响。实验所用钛源 A 及实验方法 B 均对颗粒尺寸 C 的总准确率为 87.33% , 实验所用钛源 A 及实验方法 B 均对相转变温度 D 的总准确率为 80% , 对比可知, 钛源 A 及实验方法 B 对颗粒尺寸 C 的影响更显著。因此, 如需探明颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 的依存关系, 必须考虑其实验所用钛源及方法。

2 颗粒尺寸及相转变温度依存关系

图 2 为混晶 TiO_2 颗粒尺寸及相转变温度依存关系图。由图 2 可知, 各实验方法及原料所制备的粉体发生相转变时的颗粒尺寸跨度范围较大, 最小的颗粒尺寸为 6 nm , 最大为 960 nm , 多数颗粒尺寸集中在 21 nm 左右, 少数颗粒尺寸大于 100 nm 。相转变的温度范围跨度较大, 发生相转变所用的最低温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 最高为 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$, 其中 53% 的相转变温度在高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 47% 的相转变温度低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

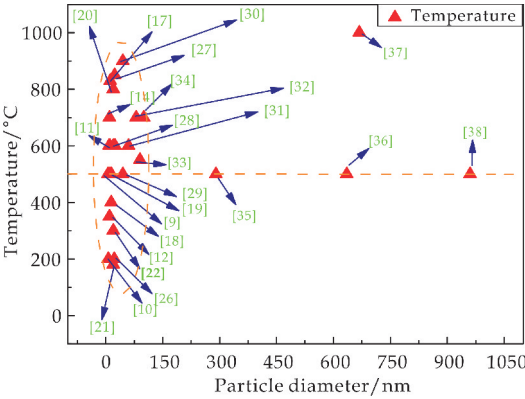


图 2 混晶 TiO_2 颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 依存关系

图 3 为四层卷积神经网络训练流程图。为进一步探明颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 的依存关系, 首先将 12 种钛源 A 及 14 种实验方法 B 进行随机编号, 由于钛源 A 及实验方法 B 存在编号相同的组别且最多对应 6 种不同颗粒尺寸 C 及相转变温度 D, 因此首先创建包含颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 的两个 $[12, 14, 6]$ 三维矩阵。

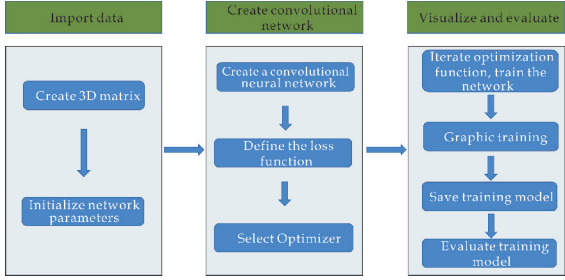


图 3 四层卷积神经网络训练流程图

然后, 创建如图 4 所示的四层卷积神经网络, 并设定所有卷积核大小为 $[3, 3]$, 步长大小为 $[1, 1]$, 包含颗粒尺寸 C 的 $[12, 14, 6]$ 三维矩阵经过四层卷积后最终得到包含预测相转变温度 D_p 值的 $[12, 14, 6]$ 三维矩阵。随后定义损失函数如式 (6) 所示, 其中 D_p 为最终预测的相转变温度值, D 为真实的相转变温度值, 计算得到的 Loss_3 为 $8\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后, 选取 Adam 优化器^[39]作为优化函数, 运行此优化函数且设置运行次数为 $30\text{ }000$ 次进行训练卷积神经网络并采用式 (7) 评价训练模型预测相转变温度 D_p 值与真实相转变温度 D 值的相对误差 Re 。

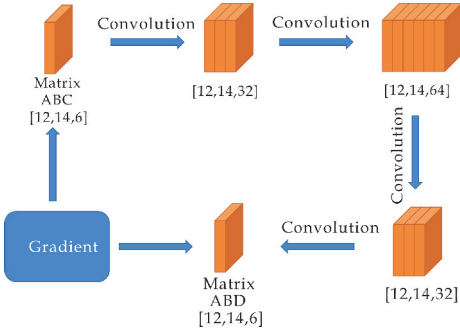


图 4 四层卷积神经网络示意图

图 5 为训练结果收敛图。由图 5 可得, 创建的四层卷积神经网络在 $30\text{ }000$ 次训练后的收敛程度高, 表面该模型可高度高。图 6 为预测结果准确率散点图。由图 6 可得, 除颗粒尺寸 C 为 20 nm , 真实相转变温度 D 值为 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 预测相转变温度 D_p 值为 $332.343\text{ }^\circ\text{C}$ 组的相对误差为 84.64% 。由于实验数据组别相对较少会导致预测结果存在一定误差, 因此该组视为预测结果异常组, 后续可通过增加实验组别减少误差。除该异常组外, 剩余 29 组的相对误差均不超过 10% , 最大相对误差为 8.79% , 最小

相对误差为 0.00%，预测结果准确率较高。

$$\text{Loss}_3 = \frac{\sum |D_p - D|}{30} \tag{6}$$

$$R_e = \frac{\sum |D_p - D|}{D} \times 100\% \tag{7}$$

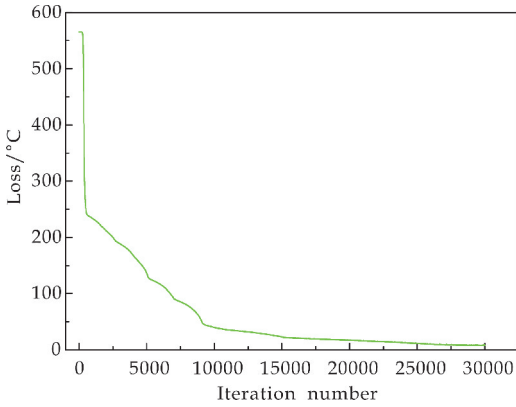


图 5 训练结果收敛图

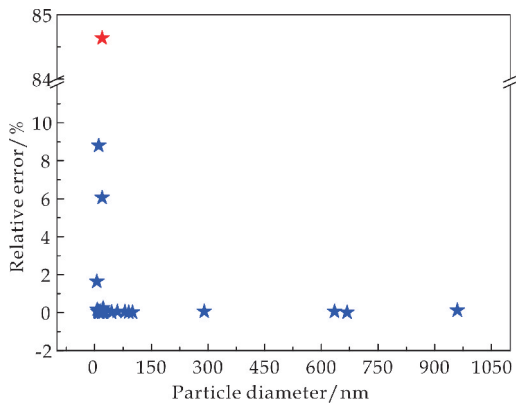


图 6 预测结果准确率散点图(图中红色星号为预测结果异常组)

3 结论

(1)实验所用钛源 A、实验方法 B 对颗粒尺寸 C 影响的模型总准确率分别为 87.33%、93.89%。因此,实验方法 B 与实验所用钛源 A 相比,对颗粒尺寸 C 的影响更为显著。

(2)实验所用钛源 A、实验方法 B 对相转变温度 D 影响的模型总准确率分别为 80.63%、80.00%。因此,实验所用钛源 A 与实验方法 B 相比,对相转变温度 D 的影响更为显著。

(3)实验所用钛源 A 及实验方法 B,均对颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 具有重要影响。与相转变温度 D 相比,钛源 A 及实验方法 B 对颗粒尺寸 C 的影响更显著。

(4)通过四层卷积神经网络建立了颗粒尺寸 C 及相转变温度 D 依存模型。最终预测的相转变温度 D_p 与真实相转变温度 D 值的相对误差 Re,除预测结果异常组外,剩余 29 组的相对误差均不超

过 10%，最大相对误差为 8.79%，最小相对误差为 0.00%，预测结果准确率较高。

参考文献

[1] O S David, W D Charles, B John, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ [J]. Nature Materials, 2013, 12 (9):798-801.

[2] 解英娟,吴志娇,张 晓,等.混晶 TiO₂ 光催化剂的制备及机理研究[J].化学进展,2014,26(7):1 120-1 131.

[3] D A H Hanaor, C C Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46:855-874.

[4] S Jaspal, S Kavita, S Biswarup, et al. Facile synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of anatase/rutile mixed phase TiO₂ ball-like sub-micron structures[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2019, 188:270-276.

[5] M C Wu, K C Hsiao, Y H Chang, et al. Core-shell hetero-structures of rutile and anatase TiO₂ nanofibers for photocatalytic solar energy conversion[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2:1 970-1 979.

[6] M K Singh, M Si Mehata. Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2019, 193:163 011.

[7] 石 凯,韩丽花,李孟宇,等.具有可见光响应混晶 TiO₂ 光催化剂的制备及光催化性能研究[J].应用化工,2019, 48(3):579-581.

[8] 沈晓玲,田立江,李 帅,等.锐钛矿-金红石混合晶型 TiO₂ 降解气相苯[J].化工环保,2019,39(2):172-177.

[9] A Alagarasi, P U Rajalakshmi, K Shanthi, et al. Ordered mesoporous nanocrystalline titania: A promising new class of photocatalytic materials[J]. Catalysis Today, 2018, 309: 202-211.

[10] E Kaveh, W Qing, R K Hadi, et al. Low-temperature anatase-to-rutile phase transformation and unusual grain coarsening in titanium oxide nanopowders by high-pressure torsion straining[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 341-344.

[11] A F Bedilo, E I Shuvarakova, A M Volodin. Silica-coated nanocrystalline TiO₂ with improved thermal stability [J]. Ceramics International, 2019, 45:3 547-3 553.

[12] D A S Casados, L E Alarcón, L M G Oliván, et al. Photodegradation of pharmaceutical drugs using Sn-modified TiO₂ powders under visible light irradiation [J]. Fuel, 2017, 198:3-10.

[13] L K Gaur, P Kumar, D Kushavah, et al. Laser induced phase transformation influenced by Co doping in TiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780:25-34.

[14] Z Luo, A S Poyraz, C H Kuo, et al. Crystalline mixed phase (Anatase/Rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27:6-17.

[15] S Kampouri, C P Ireland, B Valizadeh, et al. Mixed-phase MOF-derived titanium dioxide for photocatalytic hydro-

- gen evolution: The impact of the templated morphology [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1: 6 541-6 548.
- [16] A Ibrahim, W Mekprasart, W Pecharapa. Anatase/Rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4: 6 159-6 165.
- [17] X X Lu, S Hoang, W X Tang, et al. Direct synthesis of conformal layered protonated titanate nanoarray coatings on various substrate surfaces boosted by low-temperature microwave-assisted hydrothermal synthesis [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10: 35 164-35 174.
- [18] W F Chen, S S Mofarah, D A H Hanaor, et al. Enhancement of Ce/Cr codopant solubility and chemical homogeneity in TiO₂ nanoparticles through Sol-gel versus pechini syntheses [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57: 7 279-7 289.
- [19] J Huang, H X Jing, N Li, et al. Fabrication of magnetically recyclable SnO₂-TiO₂/CoFe₂O₄ hollow core-shell photocatalyst: Improving photocatalytic efficiency under visible light irradiation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 271: 103-109.
- [20] R Katal, M Salehi, M H D A Farahani, et al. Preparation of a new type of black TiO₂ under a vacuum atmosphere for sunlight photocatalysis [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10: 35 316-35 326.
- [21] Y Zhou, C H Chen, N G Wang, et al. Stable Ti³⁺ Self-doped anatase-rutile mixed TiO₂ with enhanced visible light utilization and durability [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 6 116-6 124.
- [22] P W Lv, S C Chen, F Huang. Controllable phase transformation of titanium dioxide for the high-performance polymer solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 88-93.
- [23] L Rožić, S Petrović, D Lončarević, et al. Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂-CeO₂ nanopowders [J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 2 361-2 367.
- [24] S Kalaiaresi, A Sivakumar, S A Martin Britto Dhas, et al. Shock wave induced anatase to rutile TiO₂ phase transition using pressure driven shock tube [J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 72-75.
- [25] S Rabhi, H Belkacemi, M Bououdina, et al. Effect of Ag doping of TiO₂ nanoparticles on anatase-rutile phase transformation and excellent photodegradation of amlopipine besylate [J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 640-643.
- [26] T D Malevua, B S Mwankemwa, S V Motloun, et al. Effect of annealing temperature on nano-crystalline TiO₂ for solar cell applications [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 106: 127-132.
- [27] J Yang, M Z Gao, S B Jiang, et al. Hysteretic phase transformation of two-dimensional TiO₂ [J]. *Materials Letters*, 2018, 232: 171-174.
- [28] K K Kondamareddy, D Lu. Ultra-trace (parts per million-ppm) W⁶⁺ dopant ions induced anatase to rutile transition (ART) of phase pure anatase TiO₂ nanoparticles for highly efficient visible light-active photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 676-693.
- [29] Q G Miguel, B A D Williamson, S V Carlos, et al. Deeper understanding of interstitial boron-doped anatase thin films as a multifunctional layer through theory and experiment [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 714-726.
- [30] T T Loan, N N Long. Effect of Co²⁺ doping on Raman spectra and the phase transformation of TiO₂: Co²⁺ nanowires [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124: 336-342.
- [31] N G Menon, S S V Tatiparti. Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO₂-ZnO nanocomposites: Elucidating effect of varying Ti : Zn molar ratio [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2019, 565: 47-58.
- [32] J Li, Z Q Wang, J Wang, et al. Unfolding the anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ nanotubes using X ray spectroscopy and spectromicroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 22 079-22 087.
- [33] D L Martens, J Motuzas, S Smart, et al. Creating hydrothermally stable inorganic membrane interlayers by limiting the anatase-to-rutile (ATR) transition temperature in doped-titania [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 11 381-11 389.
- [34] R S Dubey. Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method [J]. *Materials Letters*, 2018, 215: 312-317.
- [35] S Murugesan, R Thirumurugesan, E Mohandas, et al. X-ray diffraction rietveld analysis and bond valence analysis of nano titania containing oxygen vacancies synthesized via sol-gel route [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 320-330.
- [36] N Khatun, P Rajput, D Bhattacharya, et al. Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: A structural, vibrational and optoelectronic study [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 14 128-14 134.
- [37] F Huang, B Motealleh, W J Zheng, et al. Electrospinning amorphous SiO₂-TiO₂ and TiO₂ nanofibers using sol-gel chemistry and its thermal conversion into anatase and rutile [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 4 577-4 585.
- [38] Jieyu Wang, Hangjuan Ren, Wenfan Chen, et al. Fabrication and photocatalytic performance of Sn-doped titania hollow spheres using polystyrene as template [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 4 981-4 989.
- [39] 杨观颢, 杨 静, 李少波, 等. 基于 Dopout 与 ADAM 优化器的改进 CNN 算法 [J]. *华中科技大学学报 (自然科学版)*, 2018, 46(7): 122-127.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0121-014

高电驱动应变介电弹性体材料研究进展

刘雷鹏, 刘锦茹, 吕生华, 雷 颖, 谢蕊颖, 张康宁

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:介电弹性体(DE)是一种在电场作用下能发生形变、撤去电场可恢复原状的智能材料,具有形变大、重量轻、驱动效率高、响应速度快、黏弹滞后损耗小等特点,在智能机器人及仿生材料等领域有广泛的应用前景,被视为下一代“电-机驱动器”。然而,传统的介电弹性体需要在很高的电场下才可产生较大的形变量,严重制约了介电弹性体在诸多领域的应用。为了解决这一问题,近年来科研人员作了大量研究工作,提出降低弹性模量、提高介电常数、降低膜厚度等方法来构建在低电场下获得较高电驱动应变的介电弹性体。综述了提高介电弹性体电驱动性能的最新研究进展,并提出了介电弹性体今后的发展方向。

关键词:介电弹性体; 电驱动应变; 介电常数; 杨氏模量

中图分类号:TQ334.9 **文献标志码:**A

Research progress of dielectric elastomer materials with high electrically actuated strain

LIU Lei-peng, LIU Jin-ru, LV Sheng-hua, LEI Ying,
XIE Rui-ying, ZHANG Kang-ning

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Dielectric elastomer (DE) is a kind of intelligent material which can be deformed under the action of electric field and can be restored by removing the electric field. It has the characteristics of large deformation, light weight, high driving efficiency, fast response speed, low viscoelastic hysteresis loss, etc. DE has a wide application prospect in the fields of intelligent robot and bionic materials, and is regarded as the next generation of "electro-mechanical driver". However, traditional dielectric elastomers need a high electric field to produce large deformation variables, which seriously restricts the application of dielectric elastomers in many fields. In order to solve this problem, researchers have done a lot of research work in recent years and proposed to reduce the elastic modulus, improve the dielectric constant, reduce the film thickness and other methods to construct dielectric elastomers with higher electrically driven strain under low electric field. The latest research progress in improving the electrical driving performance of dielectric elastomers is reviewed, and the development direction of dielectric elastomers in the future is put forward.

Key words:dielectric elastomer; electrically driven strain; dielectric constant; Young's modul

* 收稿日期:2020-03-24

基金项目:中国博士后科学基金项目(2019TQ0257); 陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0134)

作者简介:刘雷鹏(1990—),男,陕西榆林人,副教授,博士,研究方向:功能高分子复合材料、介电弹性体材料

0 引言

介电弹性体(DE)是一种在外界电刺激下发生大形变的新型柔性智能材料,对其施加外加电场可发生形变,撤去电场后材料恢复原状,此过程产生应力、应变的同时将电能转化为机械能^[1,2]。与传统的压电材料相比,介电弹性体具有大的形变能力、重量轻、驱动效率高、响应速度快、黏弹滞后损耗小等特点,在驱动器、传感器、生物医学等领域有广泛的应用前景^[3-5]。在介电弹性体上下两侧施加高柔顺电极可组成介电弹性体驱动器,可看作是可变电容器,其性能优异,被视为下一代电-机驱动器。

最常用的介电弹性体有硅橡胶、丙烯酸树脂、聚氨酯三种。

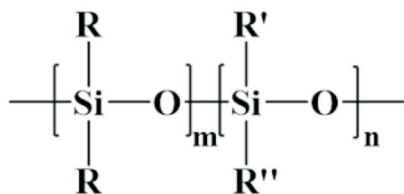
硅橡胶是一种由 Si、O 原子交替构成主链结构且 Si 原子上连有有机基团的聚合物,又称聚硅氧烷,其结构如图 1(a)所示。根据支链基团和胶料的不同可以制备不同用途的硅橡胶,目前应用最为广泛的是聚二甲基硅氧烷(PDMS),其商业化产品遍布生活各个角落。硅橡胶具有良好的力学稳定性、较低的模量、机电响应速度快、黏弹滞后损耗低、对环境适应性好、耐高温、耐低温、环保等特点,但硅橡胶的介电常数较低,一般在 2~3 之间,因此需要对其进行改性来得到高介电常数的硅橡胶。

丙烯酸树脂是以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其衍生物为主要原料的共聚物,结构如图 1(b)所示,其弹性主要来源于支链的柔顺性和主链的交联。根据不同的原料、方法可以制备不同性能的丙烯酸树脂,目前应用最多的商业化产品是 3M 公司的粘胶带 VHB 4910 和 VHB 4905。丙烯酸树脂价格低廉、粘结性良好、介电常数大约在 4.7,具有较高的击穿强度,最大驱动应变可达 330%。然而,丙烯酸树脂要获得大应变必须进行高度预拉伸,而预拉伸需要添加额外的刚性支架,造成弹性体材料力学失稳、应力松弛等问题^[6];丙烯酸树脂本身的高粘性导致其响应时间长、使用效率降低;并且温度、湿度等外界环境对丙烯酸酯树脂影响很大,严重影响其稳定性。

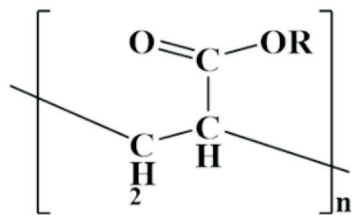
聚氨酯又称聚氨基甲酸酯,是一种主链含氨基甲酸酯(—NHCOO—)重复结构单元的聚合物,其结构如图 1(c)所示,由异氰酸酯和羟基化合物加聚而成。聚氨酯的性能取决于链段长度、化学组成、交联程度及链段间相互作用,它既有橡胶的弹性,又有塑料的强度和加工性能,是日常生活不可或缺的新兴材料。由于聚氨酯中含大量氢键和极性基

团,其介电常数远高于丙烯酸树脂和硅橡胶,在 7 左右,但是击穿强度太低,绝缘性比较差。另外,聚氨酯既有大分子链段间的化学交联,又有内部的大量结晶区域发生物理交联,这导致其杨氏模量过高,影响聚氨酯弹性体的性能。

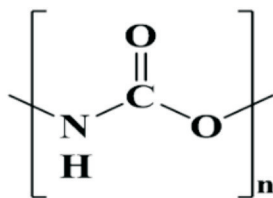
目前,用于介电弹性体领域商业化应用最多的是硅橡胶和丙烯酸树脂,研究人员主要研究这两种介电弹性体材料的性能优化。



(a) 硅橡胶



(b) 丙烯酸树脂



(c) 聚氨酯

图 1 三种介电弹性体结构通式

1 介电弹性体的驱动原理

介电弹性体驱动器工作原理首次由 Roentgen 在 1880 年提出,其所在团队偶然发现天然橡胶在外电压下会发生形变^[7],其基本原理^[8]可简单归纳为在弹性体薄膜表面上下两侧施加电压,随即会产生 Maxwell 应力,会压缩弹性体薄膜发生形变,从而实现电能向机械能的转化,如图 2 所示。在施加外加电场时,介电弹性体两侧柔性电极被施加反向电荷,反向电荷间吸引力产生的麦克斯韦应力导致了介电弹性体沿电力线方向产生收缩,同时在电力线垂直正交的平面内扩展延伸,而撤去外加电场后 DE 材料则恢复原状,在弹性体回复的过程中会将机械能转化为电能,如图 3 所示。大多数介电弹性体是不可压缩的,因此任何厚度上的减小都会伴随着平面上扩大。

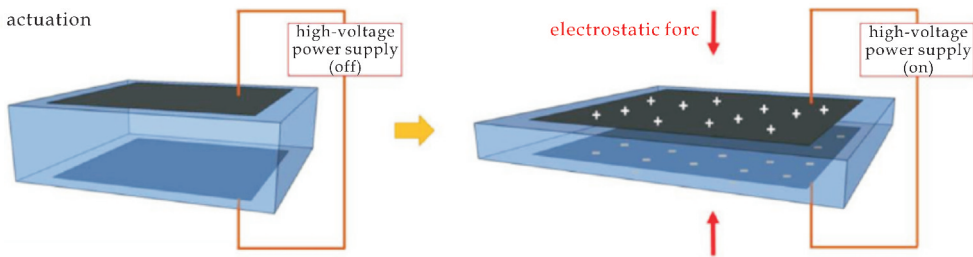


图 2 介电弹性体驱动器的工作机理图^[7]

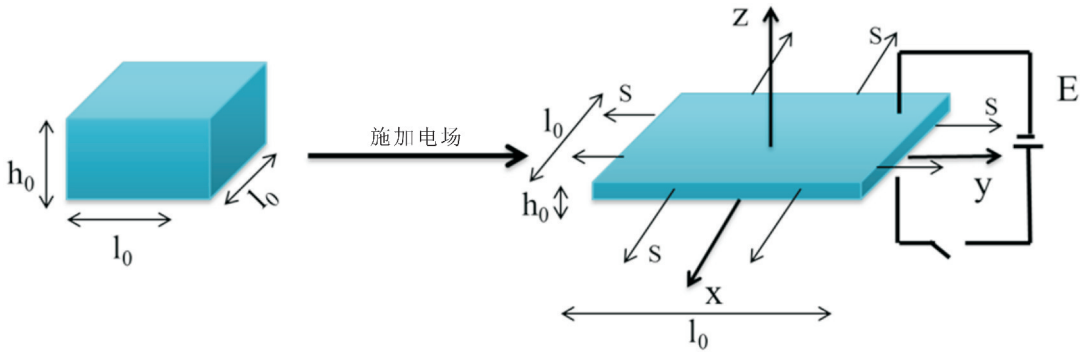


图 3 介电弹性体在外加电场刺激下的变化^[8]

当形变量小于 10% 时,介电弹性体在厚度方向产生的应变可用公式 $S_z = -P/Y = -\epsilon_r \epsilon_0 E^2/Y$ 来计算. 其中, S_z 为厚度方向产生的应变变量, P 为受到的 Maxwell 应力, Y 为杨氏模量, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和弹性体的相对介电常数 ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), E 为施加的电场强度. 由此可知,杨氏模量、介电常数和电场强度都是影响介电弹性体电致形变的因素.

2 改善弹性体性能的方法

大量研究表明,驱动电场、膜厚度、高柔顺性电极、弹性模量和介电常数均可影响弹性体的电驱动应变. 但驱动电压过高会产生安全问题,不利于介电弹性体驱动器的实际应用,因此如何在低驱动电场下获得高电驱动应变成为了介电弹性体领域近年来的主要研究方向. 减小膜厚度可由预拉伸来实现,尤其工业化的 VHB 系列弹性体,当对 VHB 4910 等双轴拉伸 500% 时,其击穿强度增加了 1 100% (从 18 MV/m 增加到 218 MV/m),极大提高了 VHB 4910 的电驱动性能^[9]. 但是预拉伸需要有额外的刚性支架,这增加了材料的总重量,导致材料有效功密度降低,并且弹性体器件长期应力松弛也会导致其过早失效,影响其使用寿命. 所以解决问题的突破口主要在于降低弹性模量和提高介电常数.

2.1 降低弹性模量

弹性模量是用来衡量物体抵抗弹性变形能力大小的参数,也是弹性体材料变形程度难易的表征参数. 由公式 $S_z = -P/Y = -\epsilon_r \epsilon_0 E^2/Y$ 可知,弹性模量越小时,该材料在厚度方向的形变量越大,材料的电驱动应变也越大. 因此可以通过降低弹性模量来

提高弹性体材料的电驱动应变,降低弹性模量可以通过添加增塑剂和减小交联密度两种方法来实现.

2.1.1 添加增塑剂

增塑剂是一种常见的高分子材料助剂,常见的有邻苯二甲酸二辛酯(DOP)^[10,11]、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)^[12]、加环氧大豆油来(ESO)^[13]、硅油(SO)^[14]、甘油^[15]等. 向弹性体中添加增塑剂会削弱分子间相互作用力,增大分子间间距,体系的自由体积随之增加,从而降低弹性体的弹性模量. Löwe 等^[16]首次研究了不同固化剂(Suter-Kunststoffe 的 81-R、81-F 和 81-VF)的浓度和种类对商用硅橡胶(道康宁的 DC 3481)的介电、机械和电驱动性能的影响,如图 4 所示. 其中,添加 5% 81-R 的硅橡胶在 32 V/ μm 的电场下电驱动应变可达 18%,其性能最优,其弹性模量为 0.35 MPa. 保持介电常数不变,通过调节固化剂的浓度和种类来降低弹性模量,从而达到改善驱动器的电驱动性能的效果.

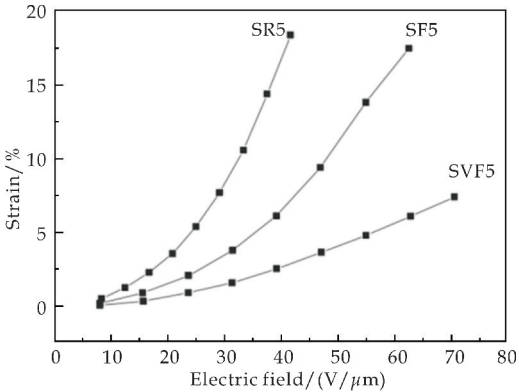


图 4 81-R(SR5)、81-F(SF5)和 81-VF(SVF5)三种不同固化剂对有机硅弹性体膜电驱动性能的影响^[16]

Nguyen 等^[10]通过在丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)弹性体中添加 DOP 来提高 TiO_2/NBR 弹性体材料的驱动性能. 复合材料的弹性模量随 DOP 含量的增加而减小, 当 DOP 含量超过 40 phr 时, 材料的弹性模量显著降低. 当 DOP 含量为 80 phr、 TiO_2 含量为 30 phr 时, DOP/ TiO_2 /NBR 复合材料具有最低的弹性模量, 在较低电场下可获得最高的电驱动应变. Ni 等^[11]同样将 DOP 作为增塑剂添加在经 KH 570 改性的 TiO_2 /橡胶(mTiO_2/NR)弹性体材料中来提高弹性体材料的介电性能. 高极性的 DOP 可降低橡胶链间的缠结, 减弱了 TiO_2 纳米粒子的增强作用, 显著降低材料的弹性模量, 最小弹性模量为 0. 49 MPa, 远低于 NR. DOP 的引入使得 mTiO_2/NR 复合材料在 40 kV/mm 的电场下获得较高的电驱动应变 (25. 3%), 高于纯 NR 10 倍.

Yang 等^[13]将 TiO_2 和增塑剂 ESO 引入氢化丁腈橡胶(HNBR)复合材料中, 得到不同含量的

ESO/(TiO_2 /HNBR)复合材料. 引入 ESO 会大大削弱 HNBR 的分子间作用力, 从而降低复合材料的弹性模量. 当 ESO 含量增加至 30% 时, 复合材料的弹性模量从 1. 6 MPa 直线下降至 0. 6 MPa, 其电驱动应变比纯 TiO_2/HNBR 材料提高了 170%. 他们还将 $\text{SO}^{[14]}$ 作为增塑剂加入 BT/SR 复合材料中, 得到低弹性模量的有机硅复合材料. $\text{SO}/(\text{BT}/\text{SR})$ 复合材料其弹性模量随 SO 含量的增加而降低 (0. 28 MPa 降低至 0. 11 MPa), 弹性模量降低的主要原因是 SO 的膨胀过程. SO 的引入削弱了材料分子间相互作用, 破坏其填充的网络结构, 因此通过调控有机硅复合材料的分子柔韧性可以降低材料的弹性模量, 同时材料的膨胀过程也伴随了 BT 有效体积及浓度的降低, 如图 5 所示. 并且材料在 25 kV/mm 的低电场下获得了较高的电驱动应变 10. 6%, 比纯 SR 提高了 380%, 表现出良好的机电稳定性.

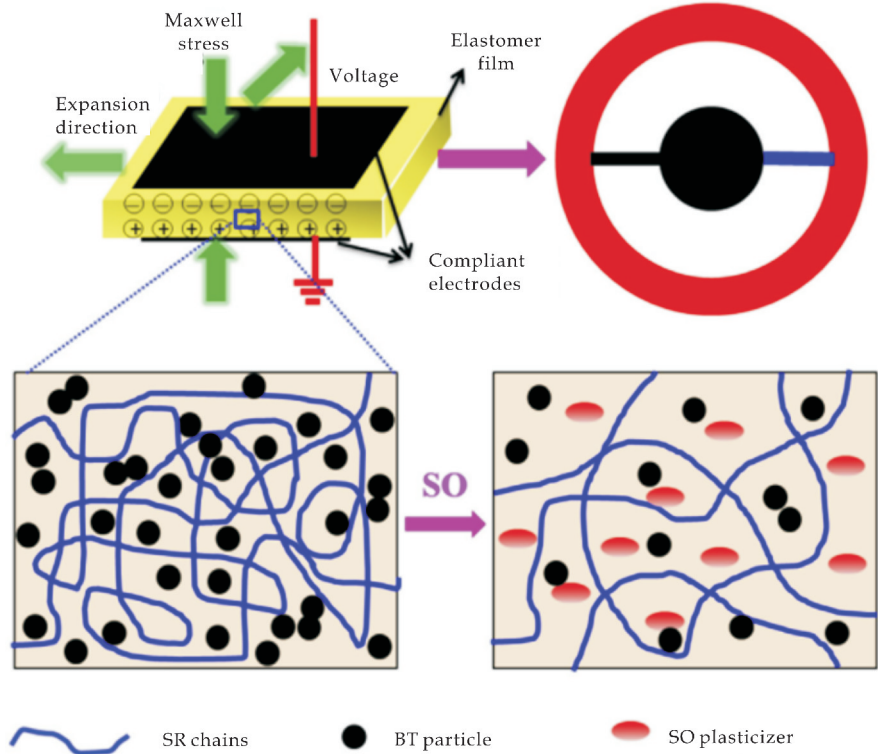


图 5 BT/SR 复合材料和 $\text{SO}/(\text{BT}/\text{SR})$ 复合材料的原理图^[14]

2. 1. 2 减小交联密度

交联密度指的是单位体积弹性体中包含的有效网链数, 可以用来表征弹性体材料的交联程度, 根据公式 $E=3\nu_e RT^{[17]}$ 可知, E 与 ν_e 成正比. 其中, E 为弹性体的杨氏模量, ν_e 为材料的交联密度, R 为普通气体常数 (8. 314 J/(mol · K)), T 为绝对温度. 因此, 减小材料的交联密度可以降低弹性体的杨氏模量. Opris 等^[18]将端羟基聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 与 3 种不同的交联剂反应 (如图 6 所示),

制备了杨氏模量在 20~30 kPa 内可调的硅橡胶, 其电驱动应变在 40 MV/m 的电场下可达 16%, 表现出良好的机电响应.

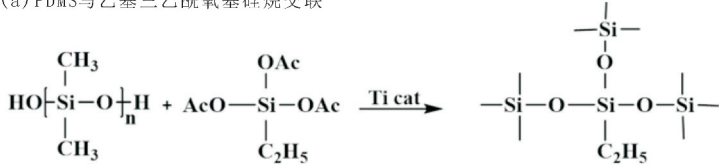
Hu 等^[19]合成了一系列模量在 0. 17~0. 52 MPa 之间可变的聚丙烯酸酯弹性体, 通过马来酰亚胺与呋喃基团的 Diels-Alder (D-A) 环加成反应来调控弹性体的交联密度, 马来酰亚胺与呋喃通过 D-A 反应形成的加成物可作为交联中心动态键, 其交联点的形成与断裂示意图如图 7 所示, 根据不

同的交联密度,弹性体材料可柔可刚,在不同的状态间互相切换,从而调控弹性体的弹性模量. 同时合成的弹性体实现了在 65 MV/m 的电场下 35% 的高电驱动应变.

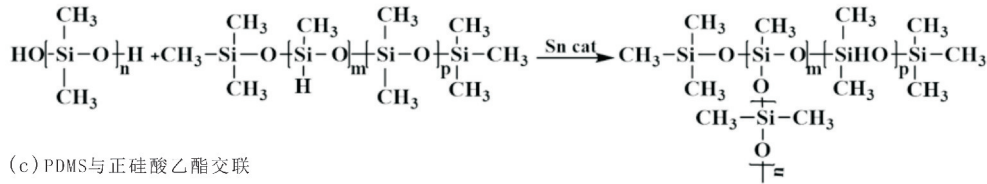
Zhao 等^[20]以丙烯酸羟乙酯(HEA)作为功能单体、丙烯酸正丁酯(BA)作为软弹体通过原子转移自由基聚合法(ATRP)制备了 p(HEA-BA)共聚物,并通过调控交联剂二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的加入量来控制弹性体的交联密度,得到了系列 p(BA-HEA)@MDI 弹性体材料,如图 8 所示. 实验中随 MDI 含量降低,共聚物 p(BA-HEA)@MDI 的交联密度降低,同时其结构中刚性因子

含量降低,最终导致杨氏模量大幅度降低,如表 1 所示. P(BA-HEA)@MDI 在较低驱动电场(15.2 MV/m)下获得 14.4% 的电驱动应变. 此外,Zhao 等^[21]还以同样方法制备了不同 BA、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)质量比的 p(BA-GMA)共聚物,随后以 GMA 链段自交联得到系列 c-p(BA-GMA)介电弹性体材料,如图 9 所示. 其中 GMA 含量由 39 wt%、29 wt%、变化到 20 wt%,弹性体材料的弹性模量逐步下降,驱动系数也显著增加. 尤其当 GMA 含量为 20 wt%时,c-p(BA-GMA)材料在较低电场(21.57 kV/mm)下获得了高电驱动应变(52.08%),表现出了良好的电驱动性能.

(a) PDMS 与乙基三乙酰氧基硅烷交联



(b) PDMS 与甲基硅氧烷共聚物 Neukasil A7 交联



(c) PDMS 与正硅酸乙酯交联

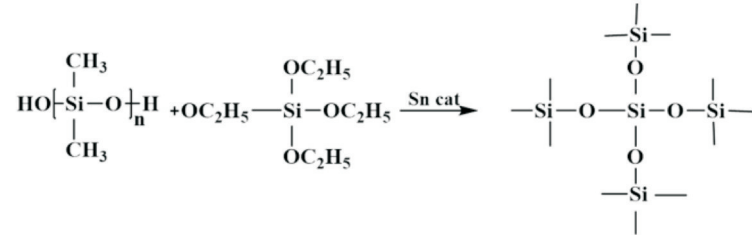


图 6 室温硫化硅橡胶的交联反应^[18]

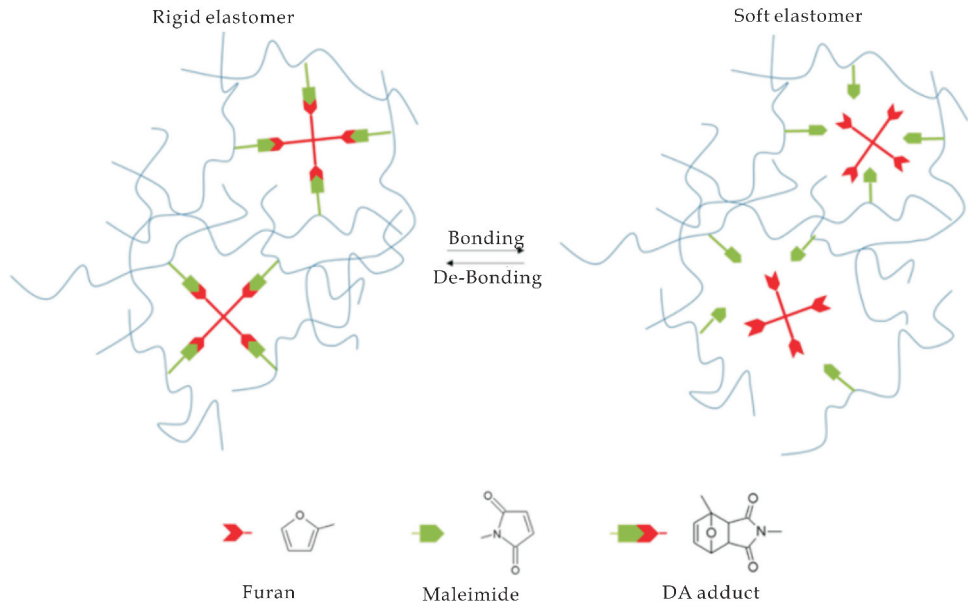


图 7 DA 加成物交联点的形成与断裂示意图^[19]

表 1 P(BA-HEA)@MDI 弹性体的力学性能、介电性能和电驱动性能^[20]

样品	MDI 含量 /mol%	Y /MPa	ε	驱动敏感因子 /(MPa ⁻¹)	击穿强度 /(kV/mm)	驱动形变 /%
P(BA-HEA)@MDI-1	25	0.86	7.1	8.29	54.8	7.4
P(BA-HEA)@MDI-2	12.5	0.31	6.9	22.13	39.5	9.6
P(BA-HEA)@MDI-3	8.3	0.17	6.7	39.12	30.5	14.4

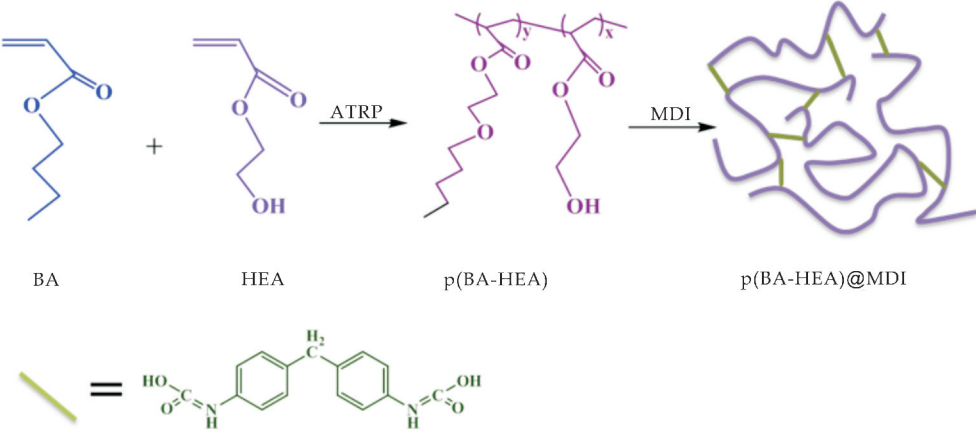


图 8 p(BA-HEA)@MDI 弹性体制备示意图^[20]

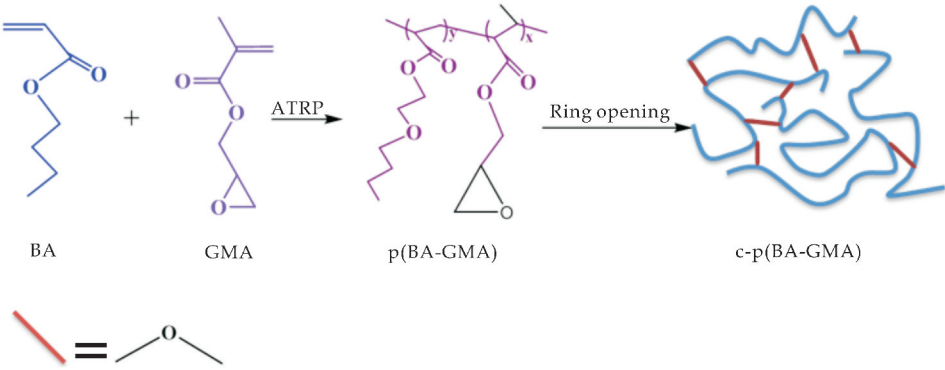


图 9 c-p(BA-GMA)弹性体制备示意图^[21]

综上,通过添加增塑剂、减小交联密度来降低弹性模量均可提高介电弹性体的电驱动性能。

2.2 提高介电常数

对于介电弹性体材料而言,介电常数是指其保持电荷的能力,材料介电常数的增加可导致其电容的增加,从而可降低所需的电场强度,获得高电驱动应变。提高介电常数主要有以下 2 种方法:(1)对弹性体基体进行改性,制备本征型介电弹性体;(2)制备复合型介电弹性体。

2.2.1 化学改性

通过对现有弹性体进行化学改性,合成新的分子结构,制备本征型介电弹性体材料。将具有大极化率的极性基团(—CN、—Cl、—NO₂、—CF₃、

—COO—、—SO₂—等)引入弹性体链中可以提高弹性体的介电常数,从而改善其电驱动性能。Mad-sen 等^[22]通过合成硅氧烷共聚物来提高有机硅弹性体的介电常数,在烷基叠氮基之间用不同的二甲基硅氧烷链段作为间隔单元合成共聚物,如图 10 所示。实验通过高介电常数小分子 1-乙炔基-4-硝基苯对叠氮基团进行了不同程度的改性,在弹性体侧链引入了硝基苯基团,从而提高了硅氧烷共聚物的介电常数。当硝基苯含量为 20 wt%时,介电常数增加了 180%,电击穿强度也提升了 25%;当二甲基硅氧烷间隔单元含量为 1 200 g/mol、硝基苯含量 5.6 wt%的共聚物具有较高的介电常数(100 Hz 下提高了 70%)和较低的介电损耗。

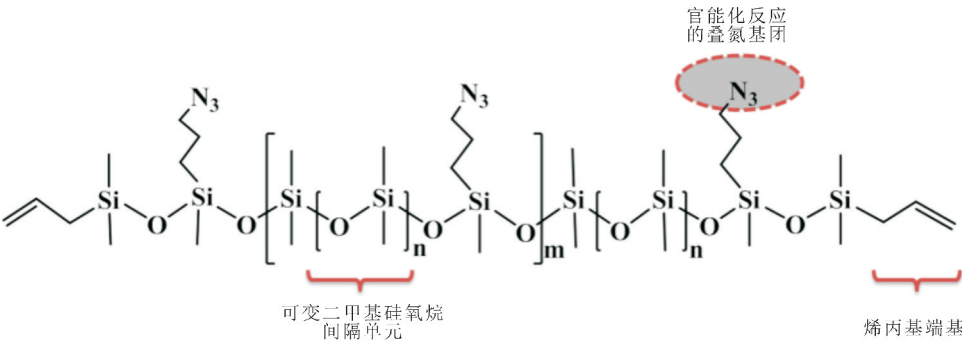


图 10 叠氮功能硅氧烷共聚物结构^[22]

Düinki 等^[23]通过巯基-烯基点击化学反应将-CN 引入聚甲基乙烯基硅氧烷(PMVS),得到的有机硅弹性体材料在 10^4 Hz 下介电常数高达10.1,在低电场($10.8\text{ V}/\mu\text{m}$)下获得高电驱动应变(20.5%),具有良好的机电稳定性.此外,该材料在较低形变发生电击穿后呈现出自愈合的特性,提高了材料的使用寿命和可靠性. Liu 等^[24]用同样的方法将-COOH 接枝到 PMVS 上得到 PMVS-COOH,同时将环氧基团功能化的 TiO_2 纳米粒子与 PMVS-COOH 发生酯化反应,界面之间形成共价交联键,得到 $\text{E-TiO}_2/\text{PMVS-COOH}$ 介电弹性体材料.其界面间的交联键会增加界面间相互作用,并增加界面极化率,从而提高弹性体材料的机电性能.研究

表明,经 E-TiO_2 改性的弹性体材料的介电常数显著增加,且在 $15\text{ kV}/\text{mm}$ 较低电场下的电驱动应变达到 7.9% . Perju 等^[25]也通过巯基-烯基反应在硅氧基链上引入硫代乙酸酯基团形成含硅醇端基的聚合物,后与聚(甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷)交联形成新型的有机硅弹性体材料,如图 11 所示.改性后的有机硅材料具有更高的介电常数和较低的弹性模量,并且在 $21.5\text{ V}/\mu\text{m}$ 的低电场下获得 12.8% 的电驱动应变.同样的, Sun 等^[26]通过巯基-烯基点击化学反应制备了具有高驱动应变的均相苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物,如图 12 所示,改性后的弹性体的电驱动性能大幅度提高,在 1 kHz 时的介电常数为 12.2,最大电驱动应变可达 5.5% .

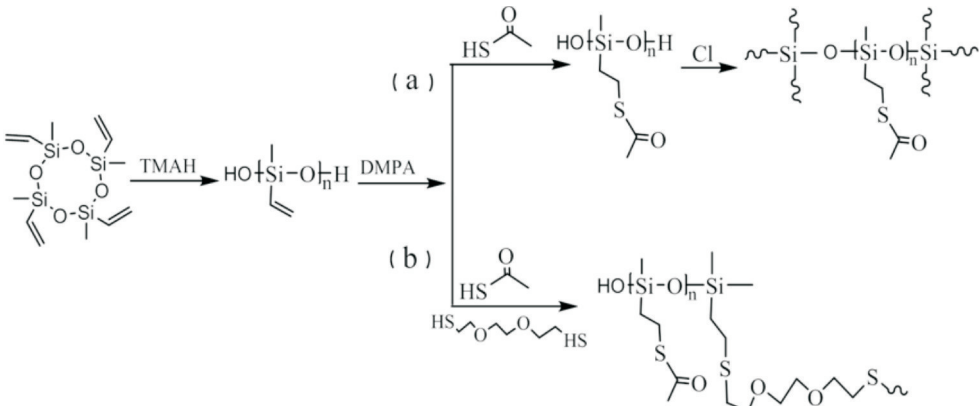
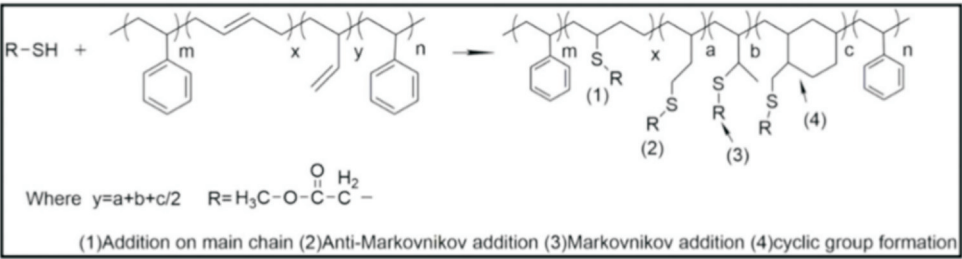
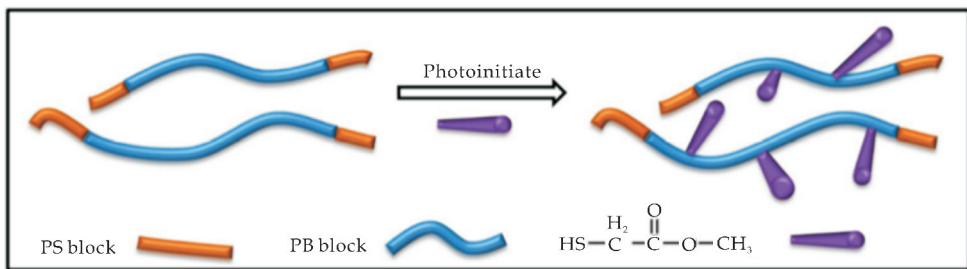


图 11 有机硅弹性体合成流程^[25]



(a) 巯基-烯基点击化学反应原理

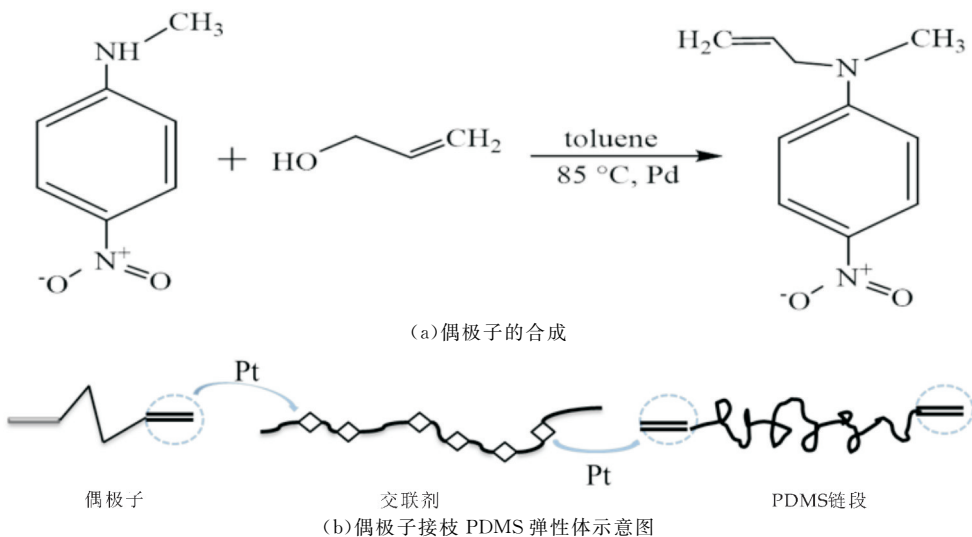


(b) 改性 SBS 示意图

图 12 巯基-烯基点击化学反应原理及改性 SBS 示意图^[26]

Dascalu 等^[27]以 1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)-1,3,5-三甲基环三硅氧烷(F3)和八甲基环四硅氧烷(D4)为合成原料、以四甲基氢氧化铵(TMAH)、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷为封端剂通过阴离子聚合得到了不同含量 $-\text{CH}_3$ 的乙烯基端官能化聚硅氧烷,并与交联剂四(二甲基硅氧基)硅烷进行交联,得到改性的聚硅氧烷弹性体并研究其力学、介电及电驱动性能。弹性体材料的介电常数随 $-\text{CF}_3$ 含量增加而增加,并在低电压(7.8 V/ μm)

下获得最大侧向电驱动应变为 5.4%。Kusmaul 等^[28]将 N-烯丙基-N-甲基-对硝基苯胺作为高介电小分子接枝到 PDMS 基体中,如图 13 所示。当小分子的接枝量为 13.4 wt%时,改性后的硅橡胶在 1 kHz 时的介电常数为 5.9,是纯 PDMS 的 2 倍,同时,其杨氏模量也大幅度降低,其机电响应为 PDMS 基体的 6 倍。小分子 N-烯丙基-N-甲基-对硝基苯胺对硅橡胶基体的改性显著提高硅橡胶的介电性能。



(a) 偶极子的合成

(b) 偶极子接枝 PDMS 弹性体示意图

图 13 偶极子的合成以及接枝 PDMS 弹性体示意图^[28]

Zhang 等^[29]将具有强偶极矩的偶氮苯与端羟基 PDMS 共交联,一步法合成了稳定均匀的 azo-g-PDMS 材料。研究了偶氮苯含量为 0~13.2 wt% 的 azo-g-PDMS 弹性体的化学结构、介电性能和力学性能。发现随着偶氮苯含量的增加,1 kHz 下 azo-g-PDMS 材料的介电常数由 2.72 提高到 4.88。用 4.0 wt% 的偶氮苯接枝,azo-g-PDMS 的击穿强度达到 89.4 V/ μm ,比纯 PDMS 高 36%,在 PDMS 表面接枝偶氮苯可增强其电场诱导变形。含 7.1 wt% 偶氮苯的 azo-g-PDMS 的最大电驱动应变达到 17%。Shao 等^[30]通过氧化偶联聚合方法将低聚苯胺(OANI)填料接枝到丙烯酸树脂弹性体(AE)链上,得到不同 OANI 含量的介电弹性体材料 AE-g-OANI。当填料含量接近于逾渗阈值($f_c=8.75$)时,弹性体材料的介电常数显著提高,

在 10^2 Hz 和 10^3 Hz 处的介电常数分别为 227、168,分别是 AE 基体(3.5)的 64 倍、48 倍。同时,其介电损耗也远小于纯基体,AE-g-OANI 弹性体材料的机电性能良好。

2.2.2 物理复合

利用物理复合制备弹性体复合材料也可以提高材料的介电常数。此方法的思路是将某些具有高介电常数的填料和具有高击穿强度的聚合物结合起来,发挥两者协同作用的优点。目前添加的填料主要分为无机陶瓷填料和导电填料两种。

(1) 添加无机陶瓷填料

无机陶瓷填料一般具有很高的介电常数,与聚合物复合可以明显提高材料的介电常数。常见的陶瓷填料有二氧化钛(TiO_2)^[31-35]、钛酸钡(BT)^[36-41]、铅铌酸铅-铅钛酸盐(PMN-PT)^[42]、三

氧化二铝(Al_2O_3)^[43]等. Yang 等^[43]将 PDA 包覆的 Al_2O_3 与硅橡胶复合制得了 Al_2O_3 -PDA/SR 复合材料,如图 14 所示. 含量为 30 vol% 的 Al_2O_3 -PDA/SR 复合材料具有较高的导热系数,几乎是纯硅橡胶导热系数的 400%. 但其介电常数相对较低(1 kHz 时为 4.06),高于纯 SR 的介电常数(1

kHz 时为 2.59). 实际上,当弹性体基体中无机陶瓷填料添加至足够高浓度时,复合材料的介电性能才会呈现出一个明显的改善. 但在足够高的填料浓度下,复合材料的其他性能通常会下降,从而影响其最终的电驱动性能^[36].

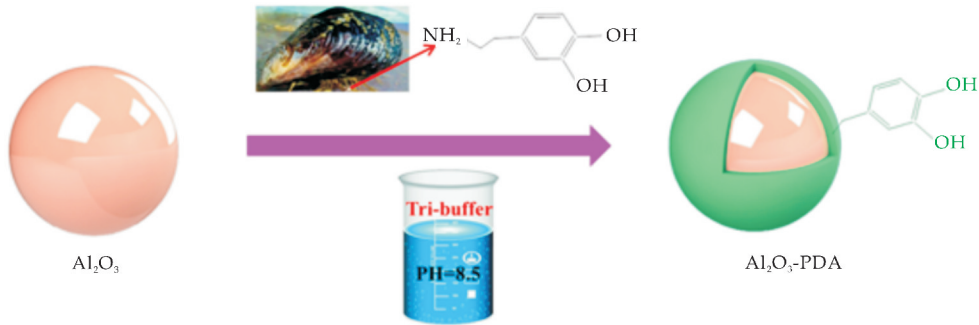


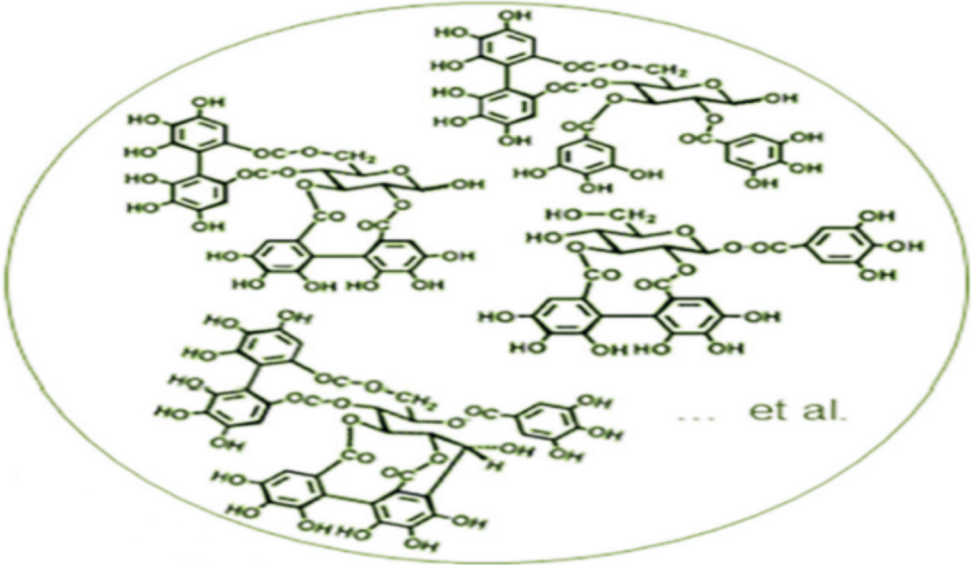
图 14 Al_2O_3 -PDA 纳米颗粒的制备示意图^[43]

Liu 等^[44]将具有核壳结构的 TiO_2 /尿素颗粒与氢键组装的自愈超分子弹性体(SE)复合,得到了自愈合的新型介电弹性体材料(TuSE). TiO_2 与尿素的引入提高了材料的界面极化率,使得介电常数可大幅度提高,在 5% TiO_2 /尿素(TuSE-5%)时,其介电常数 ϵ 为 37.5(1 kHz),显著高于纯 SE ($\epsilon=10.8$),其机电灵敏度也显著提高,如表 2 所示. 此外 TuSE 材料在 24 h 内可完全恢复其介电性能且首次击穿后能再次使用. Liang 等^[45]使用核

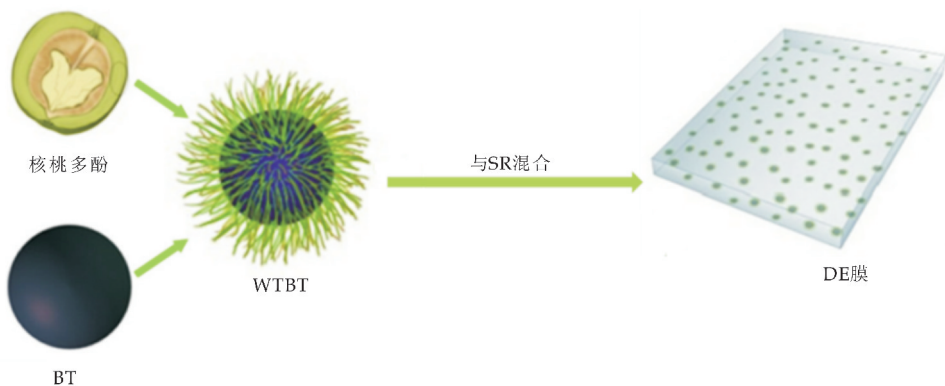
桃多酚改性 BT,并与硅橡胶复合制备了 SR/WN-BT 复合介电弹性体材料,如图 15 所示. 经核桃多酚改性的 BT 在 SR 中具有良好的相容性,可进一步提高 SR/WNBT 复合材料的电驱动性能. 结果表明,SR/WNBT 复合材料相比于未经改性的弹性体材料具有更高的介电常数和更低的介电损耗,当 WNBT 含量为 5%时,复合材料的电驱动应变达到 38%. 即使经过 50 个循环电压信号后,材料仍表现出良好的机电稳定性.

表 2 SE 和 TuSE 的力学性能、介电性能及电驱动性能^[44]

样品	Y /MPa	断裂伸长率 /%	ϵ (1 kHz)	Tan δ (1 kHz)	β (1 kHz) /(MPa ⁻¹)	最大电驱动应变 /%	击穿强度 (V/ μm)
SE	3.78	220	10.8	0.85	2.86	0.37	9.0
TuSE-1%	0.14	430	16.1	1.06	115	7.53	8.5
TuSE-3%	0.74	350	19.0	2.28	25.70	1.52	8.2
TuSE-5%	1.04	360	37.5	1.15	36.06	1.99	8.0
TuSE-7%	1.64	370	14.3	0.86	8.72	0.38	7.0
TuSE-9%	1.08	380	15.0	0.74	13.89	0.41	6.0



(a)核桃多酚种类



(b)SR/WNBT 复合膜示意图

图 15 核桃多酚种类及 SR/WNBT 复合膜示意图^[45]

虽然 BT、PMN-PT 等陶瓷填料可以提高弹性体复合材料的介电常数,但这些填料均具有铁电性,存在永久的偶极矩,会引起强烈的机械共振,导致复合材料的介电常数得不到本质提升^[46]. 因此,选用非铁电填料与弹性体基体复合可更为有效的大幅改善复合材料的介电性能. 钛酸铜钙(CCTO)具有巨介电常数($\epsilon \approx 10^4$)和极低的介电损耗($\text{tg}\delta \approx 0.03$),且由于其本身钙钛矿立方晶系的结构不存在铁电行为,因此成为最有前途的高介电常数填料,其结构如图 16 所示.

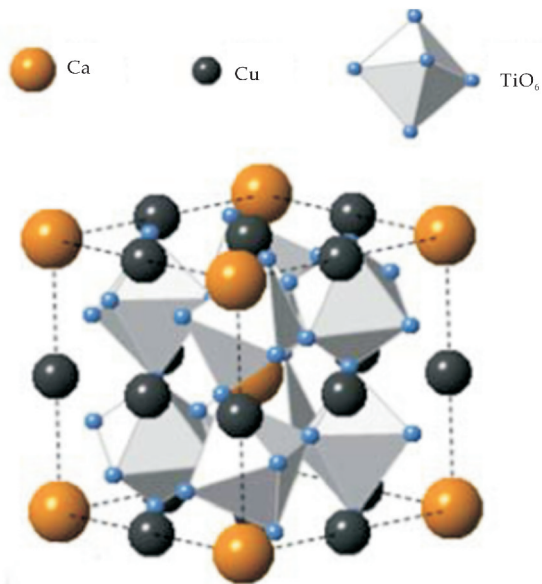


图 16 CCTO 的晶胞结构^[48]

Romasanta 等^[47]使用 CCTO 作为填料与 PDMS 复合,得到 CCTO-PDMS 复合材料. 当 CCTO 含量为 5.1 vol% 时,CCTO-PDMS 的介电常数显著增加,与纯 PDMS 基体相比,驱动应变提高了约 100%,获得相同应变时的电场降低了 25%,材料显示出优异的机电性能. 为了进一步提高硅橡胶复合材料的介电性能,研究者使用聚多巴胺(PDA)对 CCTO 进行表面改性后与弹性体基体复

合,增强了无机填料与聚合物基体的界面相互作用,从而获得更好的分散性和优异的介电性能^[48]. 与纯 CCTO 填充的复合材料相比,CCTO@PDA 填充的复合材料具有更大的断裂应变、更低的拉伸强度、更高的介电常数和击穿强度以及更低的介电损耗,具有更好的力学性能和介电性能.

(2)添加导电填料

为了实现在低含量填料下介电常数的明显提升,将导电粒子作为填料与弹性体基体复合是一种有效途径. 导电填料在电场作用下电荷会均匀分布在其颗粒表面,因此即使是极少量的导电填料也会提高复合材料的介电常数. 根据逾渗理论,当浓度在逾渗阈值附近时,填料在基体内形成三维网络结构,复合材料电导率增加,其介电常数不断增大;当含量超过逾渗阈值时,由于填料发生团聚等情况导致材料介电性能急速降低. 因此,导电填料浓度不超过逾渗阈值时,复合材料才能得到较高的介电常数. 炭黑(CB)^[49]、石墨烯^[50]、碳纳米管^[51]、Ag 纳米粒子^[52]等导电填料均可加入到弹性体基体中制备高介电常数的导电填料/聚合物复合材料.

Panahi Sarmad 等^[53]研究了在不同还原温度(150 °C、200 °C、300 °C 和 400 °C)下的合成还原氧化石墨烯(rGO)与 PDMS 复合得到的 PDMS/rGO 弹性体材料. 随 GO 还原温度的升高,复合材料的介电常数、介电损耗和弹性模量均增加,其电击穿强度显著降低. 用热力学模型研究后发现 300 °C 时的 PDMS/rGO 机电性能和热稳定性最佳,在 20 kV/mm 的电场下可达 13.32% 的电驱动应变,与同电场下的 PDMS/rGO(5.07%)相比显著增加. 为了提高 rGO 在弹性体基体中的分散性,Wu 等^[54]通过溶液浇铸法将不同含量的化学改性聚苯胺(HBSiPA)-热还原氧化石墨烯(TrGO)和 TrGO 引入丙烯酸弹性体(AR)中,HBSiPA 具有聚苯胺链,使 TrGO 和 AR 间存在强烈的 π - π 相互作用(如图 17 所示),提高了

HBSiPA-TrGO 与 AR 的相容性,复合材料的介电常数也显著提高.当 HBSiPA-TrGO 含量为 2.83 vol. % 时,HBSiPA-TrGO/AR 复合材料在 100 Hz

下介电常数高达 355,是 1.69 vol. % TrGO/AR 的 3.5 倍.

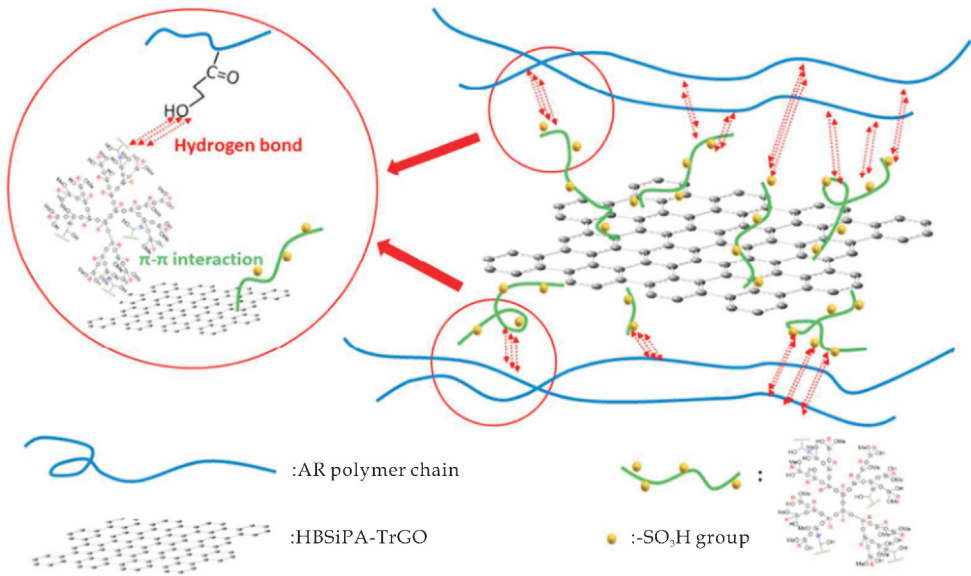


图 17 HBSiPA-TrGO 与 AR 的相互作用^[54]

多壁碳纳米管(MWCNT)是一种具有大长径比的一维纳米增强材料,对介电弹性体具有增强效果. Xu 等^[55]以有机硅(Ecoflex)弹性体为基体,将 MWCNT-Ecoflex 复合体作为导电层、Ecoflex 作为绝缘层,导电层和绝缘层交互堆叠,构建了 (MWCNT-Ecoflex)/Ecoflex 多层复合材料(如图 18 所示),大大提高了复合材料的介电性能和电驱

动性能. 在电场作用下,绝缘层阻隔了相邻的导电层间的电子传输通道,层与层之间互相隔开,导致每层界面可储存大量电荷,从而提高了复合材料的介电常数且具有较低的介电损耗. 同时,(MWCNT-Ecoflex)/Ecoflex 复合材料在 12.5 kV/mm 的低电场下获得了 20.33% 的电驱动应变,甚至在循环 100 次之后,仍具有稳定性.

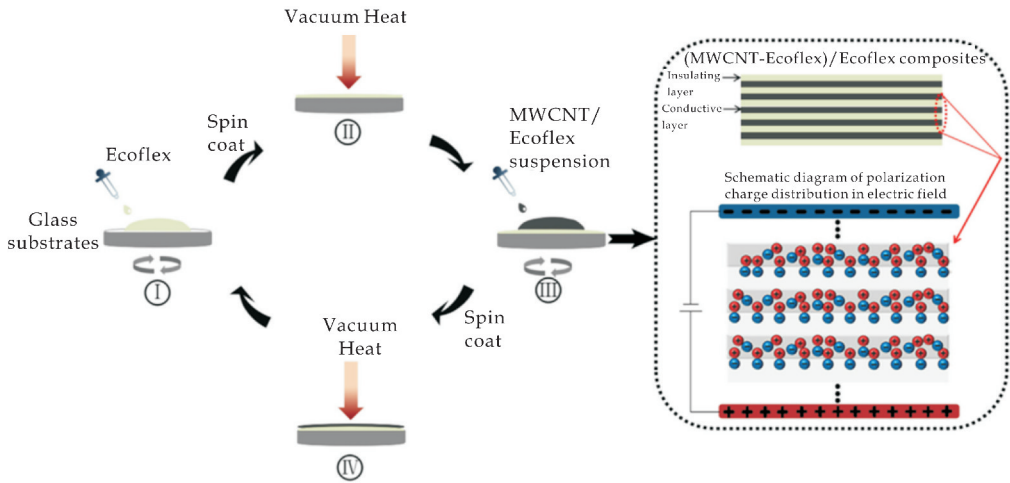


图 18 (MWCNT-Ecoflex)/Ecoflex 多层复合材料的工艺示意图^[55]
(图中亮点为 MWCNT 颗粒,亮点所在层为导电层,灰色层为绝缘层.)

Su 等^[56]将碳化钛(TiC)、乙烯- α -烯烃(POE)均作为填料引入三元乙丙橡胶(EPDM)制备了 TiC/POE/EPDM 弹性体复合材料.当 TiC 含量为 20% 时,TiC/EPDM 复合材料在 10^5 Hz 下的介电常数为 8.7,比纯 EPDM(2.4)的增加 360%,相比之下,同时加入 TiC 和 POE 的 TiC/POE/EPDM

复合材料的介电常数增加到 13.5,材料表现出良好的机电稳定性.后来纳米金刚石(NDs)^[57]、液态金属(LM)^[58]等填料也被用于介电弹性体的研究.

3 结论与展望

由于其特有的属性,介电弹性体在驱动器、传

感器、仿生材料等领域的发展有了一个很好的起点。自 20 世纪末以来,科研人员越来越关注介电弹性体材料,经过几十年的研究,取得了大量优秀成果。

本文阐述了近年来通过降低弹性模量和提高介电常数的方法来提升介电弹性体电驱动性能的研究进展。这两种提升弹性体电驱动性能的方法各有优缺点,其中,向弹性体基体中引入极性基团得到的本征型高介电常数弹性体具有稳定、均质等特点,且其易加工成型,是高性能介电弹性体的发展趋势,为实现新型弹性体材料的应用打下坚实基础。

随着使用材料、辅助器件的不断发展,改善弹性体性能、制备可用于工业生产的新型介电弹性体材料变得愈发重要。介电弹性体除了具有大应变能力、高驱动效率等特点外,还有优异的机电转换效率。因此,弹性体在可再生能源等方面也存在潜在应用。

参考文献

- [1] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q, et al. High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100% [J]. *Science*, 2000, 287(5454): 836-839.
- [2] Opris D M. Polar elastomers as novel materials for electromechanical actuator applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, 30(5): 1703-1708.
- [3] Rus D, Tolley M T. Design, fabrication and control of soft robots [J]. *Nature*, 2015, 521(7553): 467-475.
- [4] Gu G Y, Zhu J, Zhu L M, et al. A survey on dielectric elastomer actuators for soft robots [J]. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2017, 12(1): 1-23.
- [5] Qiu Y, Zhang E, Plamthottam R, et al. Dielectric elastomer artificial muscle: Materials innovations and device explorations [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(2): 316-325.
- [6] Ha S, Yuan W, Pei Q, et al. Interpenetrating polymer networks for high-performance electroelastomer artificial muscles [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(7): 887-891.
- [7] Röntgen W C. Ueber die durch electricität bewirkten form- und volumenänderungen von dielectricischen körpern [J]. *Annalen Der Physik*, 1880, 247(13): 771-786.
- [8] 吴森强. 高介电常数丙烯酸酯弹性体基复合材料的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
- [9] Kofod G, Sommer Larsen P, Kornbluh R, et al. Actuation response of polyacrylate dielectric elastomers [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2003, 14(12): 787-793.
- [10] Nguyen H C, Doan V T, Park J K, et al. The effects of additives on the actuating performances of a dielectric elastomer actuator [J]. *Smart Materials and Structures*, 2009, 18(1): 1-9.
- [11] Ni Y, Yang D, Wei Q, et al. Plasticizer-induced enhanced electromechanical performance of natural rubber dielectric elastomer composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 195: 108202.
- [12] Yin G, Yang Y, Song F, et al. Dielectric elastomer generator with improved energy density and conversion efficiency based on polyurethane composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5237-5243.
- [13] Yang D, Zhang L, Ning N, et al. Large increase in actuated strain of HNBR dielectric elastomer by controlling molecular interaction and dielectric filler network [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21896-21904.
- [14] Yang D, Huang S, Ruan M N, et al. Improved electromechanical properties of silicone dielectric elastomer composites by tuning molecular flexibility [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 155: 160-168.
- [15] Niu X, Stoyanov H, Wei H, et al. Synthesizing a new dielectric elastomer exhibiting large actuation strain and suppressed electromechanical instability without pre-stretching [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 51(3): 197-206.
- [16] Löwe C, Zhang X, Kovacs G. Dielectric elastomers in actuator technology [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7: 361-367.
- [17] Eroğlu, Mehmet S. Characterization of the network structure of hydroxyl terminated poly(butadiene) elastomers prepared by different reactive systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(6): 1129-1135.
- [18] Opris D M, Molberg M, Walder C, et al. New silicone composites for dielectric elastomer actuator applications in competition with acrylic foil [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(18): 3531-3539.
- [19] Hu W, Ren Z, Li J, et al. New dielectric elastomers with variable moduli [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(30): 4827-4836.
- [20] Zhao Y, Zha J W, Yin L J, et al. Constructing advanced dielectric elastomer based on copolymer of acrylate and polyurethane with large actuation strain at low electric field [J]. *Polymer*, 2018, 149: 39-44.
- [21] Zhao Y, Zha J W, Dang Z M, et al. Remarkable electrical actuation performance in advanced acrylic based dielectric elastomers without pre-strain at very low driving electric field [J]. *Polymer*, 2018, 137: 269-275.
- [22] Madsen F B, Yu L, Dagaard A E, et al. Silicone elastomers with high dielectric permittivity and high dielectric breakdown strength based on dipolar copolymers [J]. *Polymer*, 2014, 55(24): 6212-6219.
- [23] Dünki S J, Ko Y S, Nüesch F A, et al. Self-repairable, high permittivity dielectric elastomers with large actuation strains at low electric fields [J]. *Advanced Functional*

- Materials, 2015, 25(16): 2 467-2 475.
- [24] Liu X, Sun H, Liu S, et al. Mechanical, dielectric and actuated properties of carboxyl grafted silicone elastomer composites containing epoxy-functionalized TiO_2 filler [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124 791.
- [25] Perju E, Ko Y S, Simon J, et al. Increased electromechanical sensitivity of polysiloxane elastomers by chemical modification with thioacetic groups [J]. Materials and Design, 2019, 186: 108 319.
- [26] Sun H, Jiang C, Ning N, et al. Homogeneous dielectric elastomers with dramatically improved actuated strain by grafting dipoles onto SBS using Thiolene click chemistry [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(24): 4 072-4 080.
- [27] Dasclu M, Dünki S J, Quinsaat J E Q, et al. Synthesis of silicone elastomers containing trifluoropropyl groups and their use in dielectric elastomer transducers [J]. RSC Advances, 2015, 5(126): 104 516-104 523.
- [28] Kussmaul B, Risse S, Kofod G, et al. Enhancement of dielectric permittivity and electromechanical response in silicone elastomers; Molecular grafting of organic dipoles to the macromolecular network [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(23): 4 589-4 594.
- [29] Zhang L, Wang D, Hu P, et al. Highly improved electro-actuation of dielectric elastomers by molecular grafting of azobenzenes to silicon rubber [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(19): 4 883-4 889.
- [30] Shao J, Wang J W, Wei L, et al. A novel high dielectric constant acrylic resin elastomer nanocomposite with pendant oligoanilines [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 176: 107 216.
- [31] Razzaghi Kashani M, Javadi S, Gharavi N. Dielectric properties of silicone rubber-titanium dioxide composites prepared by dielectrophoretic assembly of filler particles [J]. Smart Material and Structures, 2010, 19(3): 1-7.
- [32] McCarthy D N, Risse S, Katekomol P, et al. The effect of dispersion on the increased relative permittivity of TiO_2 /SEBS composites [J]. European Physical Journal D, 2009, 42(14): 1-7.
- [33] Maiolino P, Galantini F, Mastrogiovanni F, et al. Soft dielectrics for capacitive sensing in robot skins; Performance of different elastomer types [J]. Sensors and Actuators A-Physical, 2015, 226: 37-47.
- [34] Stoyanov H, Kollosche M, Risse S, et al. Elastic block copolymer nanocomposites with controlled interfacial interactions for artificial muscles with direct voltage control [J]. Soft Matter, 2011, 7(1): 194-202.
- [35] Carpi F, Rossi D D. Improvement of electromechanical actuating performances of a silicone dielectric elastomer by dispersion of titanium dioxide powder [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 835-843.
- [36] Tomer V, Randall C A, Polizos G, et al. High and low-field dielectric characteristics of dielectrophoretically aligned ceramic/polymer nanocomposites [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(3): 1-7.
- [37] Tang D, Zhang J, Zhou D, et al. Influence of BaTiO_3 on damping and dielectric properties of filled polyurethane/unsaturated polyester resin interpenetrating polymer networks [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(13): 3 339-3 345.
- [38] Guo C, Fuji M. Effect of silicone coupling agent on dielectric properties of barium titanate/silicone elastomer composites [J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(4): 1 162-1 172.
- [39] Huang X, Xie L, Hu Z, et al. Influence of BaTiO_3 nanoparticles on dielectric, thermophysical and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer/ BaTiO_3 microcomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(2): 375-383.
- [40] Yang D, Tian M, Li D, et al. Enhanced dielectric properties and actuated strain of elastomer composites with dopamine-induced surface functionalization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 39(1): 12 276-12 284.
- [41] Zhang Z, Liu L, Fan J, et al. Modeling, signal processing, and control for smart structures [J]. International Society for Optics and Photonics, 2008, 6 926: 692 610.
- [42] Kemalloglu S, Ozkoc G, Aytac A. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites [J]. Thermochimica Acta, 2010, 499(1): 40-47.
- [43] Yang D, Huang S, Ruan M, et al. Mussel inspired modification for aluminium oxide/silicone elastomer composites with largely improved thermal conductivity and low dielectric constant [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57(9): 3 255-3 262.
- [44] Liu L, Zhang W, Ning N. A self-healing dielectric supramolecular elastomer modified by TiO_2 /urea particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121 993.
- [45] Liang J, Wang Y H, Wen S P, et al. Fabrication of dielectric elastomers with improved electromechanical properties using silicone rubber and walnut polyphenols modified dielectric particles [J]. Materials and Design, 2020, 192: 108 674.
- [46] Arbatti M, Shan X, Cheng Z Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant [J]. Advanced Materials, 2007, 19(10): 1 369-1 372.
- [47] Romasanta L J, Leret P, Casaban L, et al. Towards materials with enhanced electromechanical response: $\text{Ca-Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -polydimethylsiloxane composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(47): 24 705-24 712.
- [48] Zhang L, Song F, Lin X, et al. High-dielectric-permittivity silicone rubbers incorporated with polydopamine-modified ceramics and their potential application as dielectric elastomer generator [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 241: 122 373.

- [49] Stoyanov H, Carthy D M, Kollosche M, et al. Dielectric properties and electric breakdown strength of a subpercolative composite of carbon black in thermoplastic copolymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(23): 1-3.
- [50] Hassouneh S S, Daugaard A E, Skov A L. Design of elastomer structure to facilitate incorporation of expanded graphite in silicones without compromising electromechanical integrity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(5): 542-550.
- [51] Ji X, Haitami A E, Sorba F, et al. Stretchable composite monolayer electrodes for low voltage dielectric elastomer actuators[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2018, 261: 135-143.
- [52] Tian M, Ma Q, Li X, et al. High performance dielectric composites by latex compounding of graphene oxide-encapsulated carbon nanosphere hybrids with XNBR[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 29(2): 11 144-11 154.
- [53] Panahi Sarmad M, Chehraz E, Noroozi M, et al. Tuning the surface chemistry of graphene oxide for enhanced dielectric and actuated performance of silicone rubber composites[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(2): 198-209.
- [54] Wu S Q, Wang J W, Shao J, et al. Building a novel chemically modified polyaniline/thermally reduced graphene oxide hybrid through π - π interaction for fabricating acrylic resin elastomer-based composites with enhanced dielectric property[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(34): 28 887-28 901.
- [55] Xu Z W, Zheng S D, Wu X T, et al. High actuated performance MWCNT/Ecoflex dielectric elastomer actuators based on layer-by-layer structure[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 125: 105 527.
- [56] Su J, Li C. Combined effect of modified titanium carbide (TiC) particles and ethylene alpha olefins (POE) on properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM)/TiC/POE composites for electronic application[J]. *Journal of Materials Ence*, 2019, 30(4): 4 164-4 173.
- [57] Alexandra S, Rafal A. Influence of surface modified nanodiamonds on dielectric and mechanical properties of silicone Composites[J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1-16.
- [58] Pan C, Markvicka E J, Malakooti M H, et al. A liquid-metal-elastomer nanocomposite for stretchable dielectric materials[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(23): 1-10.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 113 页)

- [14] Zhang J, Ma Y, Du Y, et al. Carbon nanodots/ WO_3 nanorods Z-scheme composites; remarkably enhanced photocatalytic performance under broad spectrum[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 253-264.
- [15] Sun F, Gao J, Liu X, et al. High-energy Li-ion hybrid supercapacitor enabled by a long life N-rich carbon based anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 626-632.
- [16] Sun T, Li Z, Liu X, et al. Facile construction of 3D graphene/ MoS_2 composites as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 180-188.
- [17] Gao S, Zhang L, Qiao Y, et al. Electrodeposition of polyaniline on three-dimensional graphene hydrogel as a binder-free supercapacitor electrode with high power and energy densities[J]. *RSC Advances*, 2016, 64(6): 58 854-58 861.
- [18] Sahoo R, Roy A, Dutta S, et al. Liquor ammonia mediated V(V) insertion in thin CO_3O_4 sheets for improved pseudocapacitors with high energy density and high specific capacitance value[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(88): 15 986-15 989.
- [19] Sahoo R, Roy A, Dutta S, et al. Liquor ammonia mediated V(v) insertion in thin CO_3O_4 sheets for improved pseudocapacitors with high energy density and high specific capacitance value[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(88): 15 986-15 989.
- [20] Zheng F, Gong H, Li Z, et al. Tertiary structure of cactus-like WO_3 spheres self-assembled on Cu foil for supercapacitive electrode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 712: 345-354.
- [21] Eis Uddin K, Moore A D, Barai A, et al. The effects of high frequency current ripple on electric vehicle battery performance[J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 142-154.
- [22] 吴小亮. 基于纳米碳的三维电极材料构筑及其在超级电容器中的应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [23] Wang Y, Song Y, Xia Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5 925-5 950.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0135-06

钧瓷“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”分相结构色研究

桑 振, 李 硕, 袁小娟, 穆子童, 魏小红

(陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:“走泥纹”是宋代钧瓷独有特征,为揭示“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”钧瓷的呈色机理,本研究以其现代仿制品为对象,分别采用白度仪、EDXRF、XPS、XRD 和 SEM/EDS 等测试仪器及方法,分析了色度、化学组成、着色离子化学价态、物相、微观结构等对样本釉的呈色影响与釉层分相结构色的呈色机理. 结果表明,样本釉层主要由 Cu 和 Fe 共同着色;釉层内的晶体能够增强釉的乳浊度;气-液分相结构色对样本的乳浊产生一定的影响;液-液分相由成核-生长和不稳分解两种类型完成;液-液分相结构受光能够产生瑞利散射、非晶光子结构的蓝色. 瑞利散射是样本分相结构色的主要物理起源.

关键词:玫瑰紫; 蚯蚓走泥纹; 呈色机理; 分相; 结构色

中图分类号:TQ174.1 **文献标志码:**A

Study on the separative-phase structural color of "rose purple veins of earthworm crawling" of Jun porcelain

SANG Zhen, LI Shuo, YUAN Xiao-juan, MU Zi-tong, WEI Xiao-hong

(College of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, X'an 710021, China)

Abstract: "Crawling veins" is a unique feature of Jun porcelain in the Song Dynasty. In order to reveal the coloring mechanism of "rose purple veins of earthworm crawling", this research takes modern imitations as an example to analyze the coloration, chemical composition, coloring ion chemical valence state, phase, microstructure and microstructure's influence on the coloration of the sample glaze and the coloration mechanism of the separative-phase structure color by whiteness meter, EDXRF, XPS, XRD and SEM/EDS. The results show that the sample glaze is mainly colored by Cu and Fe; the crystals can enhance the opacity of the glaze; the gas-liquid separative-phase structure color has a certain effect on the opacification of the sample; The liquid-liquid separative-phase is completed by nucleation-growth and unstable decomposition; The liquid-liquid separative-phase structure can produce blue color because of Rayleigh scattering and amorphous photonic crystal structure. Rayleigh scattering is the main physical origin of the separative-phase structural color of the sample.

Key words: rose purple; veins of earthworm crawling; coloring mechanism; separative-phase; structural color

0 引言

钧瓷,是由钧窑所烧制的历史名瓷,素有“雨过天晴泛红霞,夕阳紫翠忽成岚”之美誉,也是世界上唯一的高温窑变瓷,主烧胭脂红、朱砂红、葱翠青、玫瑰紫、葡萄紫、天蓝、月白等釉色瓷.时至宋代,又创造性地烧制出了五彩斑斓的窑变紫红色釉,开铜红釉之先河,成为世界陶瓷史上的一次创造性突破^[1].在窑变紫红色釉中,蚯蚓走泥纹是宋钧瓷的独有特征,也是辨别宋钧瓷真伪的标志(图 1)^[2].蚯蚓走泥纹是钧瓷釉面上的一种特殊的纹路,形似蚯蚓在泥路上爬行后留下的痕迹,呈蜿蜒曲折长短各异的线状,故此得名.

目前,对“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”的物理呈色和化学呈色已经有了初步的研究,但不够深入,一般还处在烧制气氛、原料配方、着色元素等宏观机理分析层面上,尤其是物理呈色中分相结构色方面的研究较为匮乏.基于此,本文对钧瓷“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”的分相结构呈色机理进行分析与探讨,可为其复仿制的工作提供理论上的支持与参考.

1 实验部分

1.1 实验样本

实验所用样本为宋代钧瓷“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”复制艺术品,来自中国钧瓷之都——河南禹州神垕镇钧瓷厂,样本的数码照片如图 1 所示,其具体特征是:样本瓷片为双面釉,一面为蚯蚓走泥纹的玫瑰紫色,一面为天青色,玫瑰紫釉面的基色上掺杂着蓝紫、橙色不规则斑点;黑胎;瓷片总厚度为 3.5~6.0 mm,其中蚯蚓走泥纹玫瑰紫色釉厚 0.3~0.6 mm,天青色釉厚 0.8~1.2 mm,胎厚 2.4~4.2 mm.

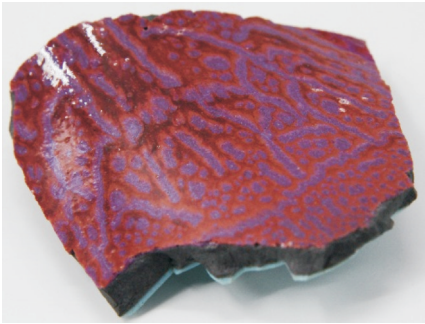


图 1 “玫瑰紫蚯蚓走泥纹”

1.2 测试方法

利用光学显微照相机拍数码照片;通过白度仪(X-rite I4800,美国)对样本进行色度测试与分析;用 X 射线荧光光谱仪(EDXRF, EAGLE-III, 美国)

对样本的化学组成进行分析;以体积分数 1% 的氢氟酸(HF)腐蚀样本 60 s,然后在蒸馏水中超声清洗 60 min,干燥,通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本)检测样本中胎、釉的微观结构和元素组成.

2 结果与讨论

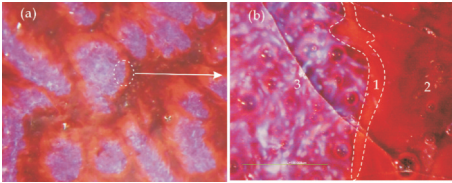
2.1 样本色度分析

将样本釉面分为橙、红、紫 3 个区域(图 2(b)),并用白度仪测试它们的 L^* 、 a^* 、 b^* 色度平均值,其中 L^* 表示亮度,0 为黑色,100 为白色; a^* 表示红色到绿色的颜色变化范围,正值为红色,负值为绿色; b^* 表示从黄色至蓝色的颜色变化范围,正值为黄色,负值为蓝色.测试结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出,紫色区(3 色区)的 L^* 值高于通常亮度较高的橙色区(1 色区),其原因是紫色区密集分布着乳白色斑点.另外,2 色区,即红色区,是样本釉色的基本色;紫色部分为“蚯蚓走泥纹”的区域;橙色区域为前二者之间的过渡区域.三个色区相互润色,共同作用,形成了样本的玫瑰紫色.

表 1 样本区域色度平均值

number	color	L^*	a^*	b^*
1	orange	29.81	25.39	14.29
2	red	28.97	23.85	11.91
3	purple	29.91	21.41	5.94



(a) 样本釉面数码照片 (b) 样本釉面显微镜数码照片

图 2 样本釉面色彩区域

2.2 成形工艺分析

影响钧瓷“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”的形成重要因素是釉料的制备与烧制温度.“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”通常需施釉 2~3 次.经过低温素烧(900 ℃~1 000 ℃)后施较细的底釉再施面釉,即可致其表面出现缩釉龟裂,然后将翘釉裂纹压平挤实,再用釉浆涂抹,升温烘干釉烧即可.第二种情况是釉层在烧成的前期产生裂纹,升温后具有较低熔融温度的面釉进入裂纹从而形成蚯蚓走泥纹.工艺过程如图 3 所示.另外,其釉料必须是不透明的乳光釉.因此,玫瑰紫蚯蚓走泥纹的形成,至少必须具备两个条件:第一,采用不透明的乳光釉;第二,在坯胎上多次(二或三次)施釉,多次(二或三次)烧制^[2,3].

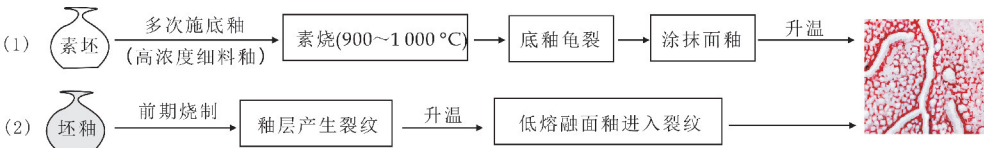


图 3 蚯蚓走泥纹形成工艺

2.3 化学呈色分析

样本“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”作为典型钧瓷,它的呈色基本由化学呈色和物理呈色两部分组成. 化学呈色,是以 Cu、Fe 二着色元素为主的呈色方式. 在硅酸盐玻璃相中 Cu 能够呈现五种状态:Cu⁺、Cu²⁺、Cu⁰、CuO 和 Cu₂O^[4],其中 Cu⁺的电子层结构是 3d¹⁰ 4s⁰,具有 d¹⁰的电子结构,无 d-d 跃迁而呈无色. 但是 Cu⁺溶解于釉中会形成金属胶体而呈红色,另外, Cu⁰微粒在适当条件下也同样能够呈红色. Cu²⁺的电子层结构为 3d⁹ 4s⁰,与 Cu⁺同样在 250 nm 附近都显示电荷迁移带,紫外区都有强烈的吸收. 因此,可以说 Cu²⁺呈蓝色或绿色, Cu⁺和 Cu₂O 着色为红色^[5,6]. Cu 在高温釉中,无论氧化或者还原气氛,都能呈现强烈地蓝色或蓝绿色^[7]. 此外, Cu 如果再与 Fe 混合作用,会产生更多不同色调的颜色釉. Fe 的着色相较 Cu 比较简单,只有 Fe²⁺和 Fe³⁺两种价态. 其中 Fe²⁺的电子层结构为 3d⁶ 4s⁰,在硅酸盐玻璃中的 950~1 100 nm 和 2 050~2 200 nm 两个范围内

有吸收带,由于 1 000 nm 处有较强的红外吸收而延伸至可见光区,致使釉呈淡蓝绿色. Fe³⁺的电子层结构为 3d⁵ 4s⁰,与 O²⁻可构成 4 或 6 配位. Fe³⁺的四面体[FeO₄]与硅氧四面体[SiO₄]具有相似的结构,此时的 Fe³⁺着色能力较强,强烈吸收紫外线并延伸至可见光区而呈黄绿色. Fe³⁺八面体[FeO₆]位于网络空隙之中,此时 Fe³⁺在可见光区基本无吸收,玻璃几乎无色或或呈淡淡的品红色^[8].

综上所述,Cu、Fe 着色比较复杂,混合着色能够产生丰富多彩的釉色,本实验样本呈色的一个主要组成部分就是 Cu、Fe 混合着色,化学组分如表 2 所示. 从表 2 可以看出,CuO 的重量百分比含量在 1、2、3 区分别为 0.39%、0.54%、0.42%,即红色区最高,紫色区次之,橙色区最低,而 Fe₂O₃ 的重量百分比含量在 1、2、3 区分别为 4.10%、3.42%、5.83%,说明橙色区 Fe₂O₃ 主导釉层呈色,红色区 CuO 为主要呈色剂,紫色区则二者均衡控制了釉的呈色. 这也是该瓷釉的主要呈色因素.

表 2 釉面分区化学组成

色区	代号	Majorwt%										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	SnO ₂	P ₂ O ₅
黄色	1	5.58	1.76	5.64	56.06	8.05	16.39	0.15	4.10	0.39	1.29	0.36
红色	2	3.03	0.34	6.76	56.13	9.06	18.50	0.18	3.42	0.54	1.74	0.24
紫色	3	2.38	1.30	4.99	57.42	7.79	17.74	0.25	5.83	0.42	1.63	0.68

在表 2 中,样本釉的 Fe₂O₃、CuO 在黄、红、紫三色区含的量分别是 4.10%、3.42%、5.83%与 0.39%、0.54%、0.42%. 图 4 是样本釉面 Fe 2p 的 XPS 拟合光谱,其 Fe³⁺与 Fe²⁺的比值为 30.96/69.04,尽管每个色区的具体比值无法得知,但能够表明釉内 Fe³⁺与 Fe²⁺共同且定量存在.

同着色,红色区以 Cu 着色为主,Fe³⁺着色为辅,黄色区以 Fe³⁺为主要着色离子,Cu 着色为辅.

2.4 “玫瑰紫蚯蚓走泥纹”物理呈色分析

2.4.1 结构色

结构色,即物理色^[9],当光照射物体,其特殊微观结构对光进行散射、色散、衍射或干涉等选择性作用产生的呈色效果,比如光子晶体、非晶光子晶体、米散射、瑞利散射等. 光子晶体,是指具有光子带隙(PBG,即 PhotonicBand-Gap)且在光学波段能产生布拉格衍射(Bragg diffraction)的晶体结构,其由不同折射率电介质材料组成,在光学 100 nm 量级上呈周期性排列,其对光能够产生衍射作用,从而呈彩虹般结构色^[10]. 如果介电结构在二度空间既没有转动对称性,又没有平移对称性,长程无序而只具有短程有序结构,称为非晶光子晶体^[11,12]. 光子晶体和非晶光子晶体所产生的光效应都是相干性的,另外两种非相干性光效应是瑞利散射和米散射. 瑞利散射的形成条件是光通过散射体无吸收、无相互作用,光学各向同性,散射体半径

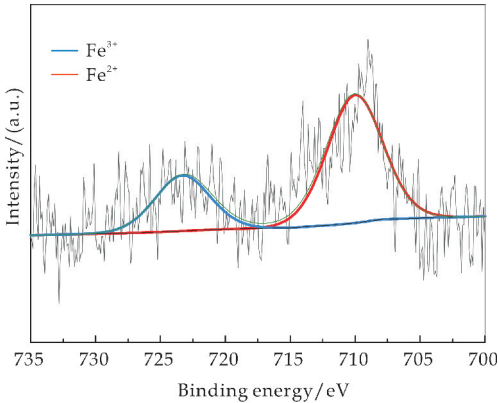


图 4 釉中 Fe 2p 的 XPS 拟合图谱

根据 Cu、Fe 含量结合二者着色特征,很明显,紫色区(蚯蚓走泥纹部分)是 Fe²⁺与 Cu⁺或 Cu⁰共

比入射光波长小很多(1/10 时最强). 当瑞利散射粒子尺寸不变时, 入射光散射强度 I 与散射粒子 α 的体积 V 、入射光波长 λ 之间的函数关系如:

$$I(\alpha, \lambda) \approx \frac{V^2}{\lambda^4}.$$

对于直径较大(大于 200 nm)的散射

体则产生米散射^[13]. 当散射体粒子直径大于波长的 10 倍时, 光波与粒子的相互作用已不适用于散射, 通常为光反射^[14]. 光子晶体、非晶光子晶体、瑞利散射、米散射等结构色的呈色特征如图 5 所示.

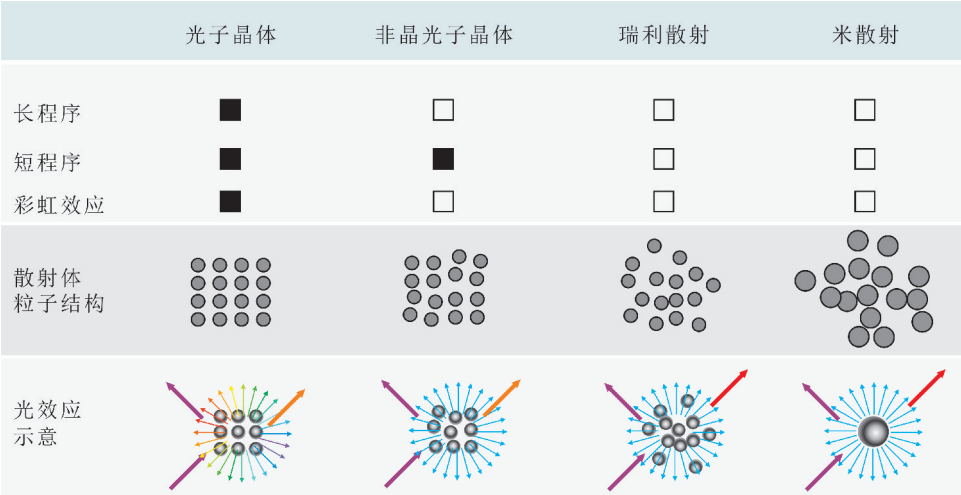


图 5 结构色类型

研究^[15,16]表明, 瓷釉中存在多种结构色——各种散射以及非晶光子结构效应, 其产生的主根源是釉中的分相结构(气液分相与液-液分相), 故而, 其结构色类型基本上为“分相结构色”. 在瓷釉分相结构中, 由于分相粒子的特性不同, 造就了釉的不同光学效应, 比如乳浊、乳光和可见光色等结构色, 其中, 气泡、液-液分相粒子是造成气-液、液-液分相结构色的组元基础, 这些组元不但单独呈色, 同时也互相影响, 能够产生丰富多彩的分相釉色. 另外, 分相结构不仅产生物理结构色, 同时也能够改变着色离子的化学场, 从而改变釉的化学色, 这是由于釉中微量元素易于分散相中富集, 从而使得着色元素浓度增大而导致釉色加深, 或饱和度过高而析晶. 或者, 由于分散相中的碱(土)金属离子浓度与玻璃相不同, 能够使着色离子的氧化还原条件或配位发生改变, 从而改变着色剂呈色, 即分相结构改变了化学色^[17]. 因此可知, 结构色在分相釉中的呈色是非常重要的. 同时, 也是分相釉呈色由物理结构色与化学色耦合的最好注解. 样本属于典型的分相釉, 结构色应该是它釉面物理呈色的主要来源.

2.4.2 分相结构色分析

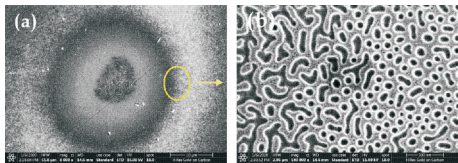
瓷釉的分相从热力学和动力学角度上分析, 相变过程及其机理比较复杂, 根据机理的不同可以分为成核-生长(亚稳分解)分相及 Spinodal 分解(不稳分解)分相两种形式. 成核生长分相即当陶瓷烧制时釉体从高温降低至汇融温度后, 第二玻璃分相通过成核、生长以及集聚几个过程来完成生成^[18].

Spinodal 分解分相是指在一定条件下均匀的釉熔体分离成高度弥散的不均匀结构相的分相过程. 该分相是由于釉熔体浓度的变化导致系统自由能的变化, 从而使玻璃相发生液-液分相. 此过程既不需要经历成核-生长过程, 也不用克服一定的能垒. 二者的分相特征如表 3 所示.

表 3 亚稳分解和不稳分解分相特征

项目	亚稳分解	不稳分解
热力学	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,P} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,P} < 0$
组分	分相组分不受时间影响	分相组分受时间影响, 一直达到组分平衡
形态	分相为悬浮的球状颗粒	分相为网络联通状结构
排序	分相颗粒大小和分布	分相尺寸和间距规则
界面	无序	分布
变化	分相开始界面有突变	分相开始界面逐渐明显
扩散形式	正扩散	负扩散
能量	需要克服能垒	不需要克服能垒
速率	动力学阻碍大, 分相过程较慢	动力学阻碍小, 分相过程极快
示意图		

图 6 是样本的局部分相结构图. 从图可以看出, 样本的分相结构具有多重性, 分相包含成核-生长亚稳分解和不稳分解两种类型. 两种分相结构类型随着过冷温度降低递接完成, 由于基础组分的差异, 便形成了具有交叉模糊边界的不同分相区域.



(a)釉面 SEM 扫描图 (b)SEM 放大图

图 6 样本釉层分相结构图

2.4.3 胎釉晶体对呈色的影响

钧瓷的析晶一般比较复杂,其中,钧釉作为非均匀相体,主要析晶物质种类较多,利用 XRD 测试样本釉面,结果如图 7 所示。样本釉内含有 Zeolite(PDF # 87-2493)、Quartz (PDF # 86-1562)、Cristobalite(PDF # 77-1316)等晶体。

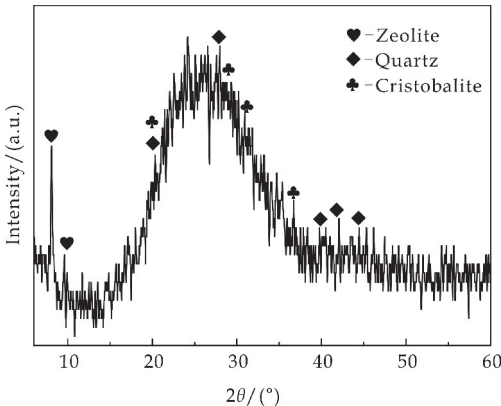
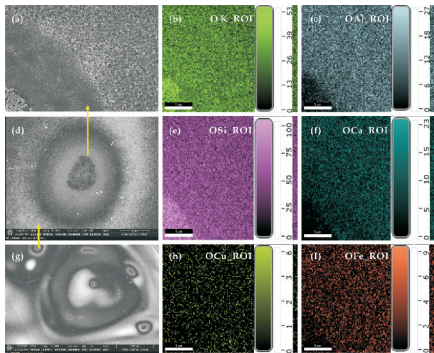


图 7 釉的 XRD 图谱

利用 SEM 对釉面中图 8(a)区域进行面扫描并拍照,发现釉面上稀疏分布有晶体。根据图 8 (b)、(c)、(e)、(f)、(h)、(i)中元素含量数据分析,晶体内基本不含 Ca、Al、Fe、Cu 等金属元素,结合 XRD 测试结果,该晶体应该是 Cristobalite 或者残留 Quartz。由于晶体折射率与釉的玻璃相不同,也能产生相应的散射,因此,釉层内的晶体能够增强釉的乳浊度。

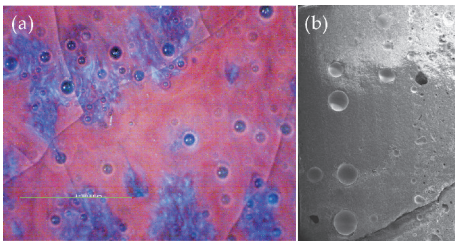
2.4.4 气-液分相结构色分析

从图 9(a)釉面、(b)釉横切面可以看出,样本釉层内分布大小比较均匀的气泡,根据测量(图片标尺为 100 μm),气泡的尺寸约为 1.6~12.1 μm ,这些 μm 级的气泡单单从尺寸上已经不能够形成任何形式的散射,因为瑞利散射形成条件中,散射粒子的尺寸要在 5~100 nm 之间,即使是米散射,粒子的尺寸也仅是大于 200 nm,最大尺寸一般约等于可见光波长,因此,它们只能够对一部分入射光进行波长无选择性的反射,即反射白光,从而对釉层产生乳浊^[19]。乳浊是釉层失透的主要形成因素,气-液分相形成的反射白光同时也提高了样本的失透性。



(a)、(d)、(g)分别为晶体簇放大图、SEM 放大图、样本 SEM 图 (b)、(c)、(e)、(f)、(h)、(i)分别为 K、Al、Si、Ca、Cu、Fe 元素分布图

图 8 样本釉面 SEM 图



(a)釉面光学显微照片 (b)釉层截面 SEM 图

图 9 样本釉层气泡分布

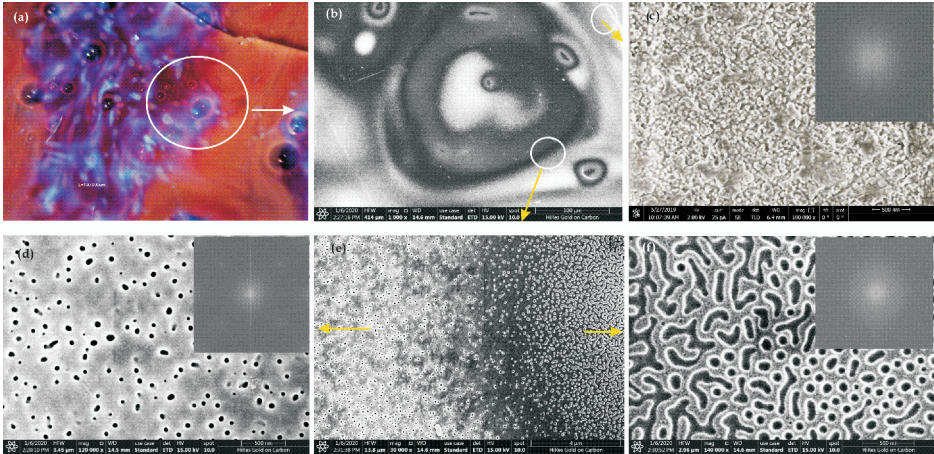
2.4.5 液-液分相结构色分析

图 10(b)~(f)为样本釉层 SEM 图。其中,(c)图为样本红色区域,(d)图为橙色区域,(f)为紫色区域。从图可以看出,样本红色区域中的分相粒子多为孤立的液滴,测量粒子平均尺寸,约为 42.8 nm。利用 2D-FFT 傅立叶变换分析液滴的无规则结构周期性质,结果如图 10(c)所示,既没有径向短程有序性,也没有角向均匀分布,故而样本釉层结构属于完全无序结构。图 10(d)为样本橙色区域的微观结构,其微观分相粒子同样也为孤立的液滴,平均尺寸约为 47.9 nm。对其做 2D-FFT 傅立叶变换分析,图中径向短程有序性和角向均匀分布特征皆无,故此其结构也属于完全无序结构。若陶瓷釉中无序分布的散射体呈球形或近似球形,且具有单分散性,则可以产生瑞利散射^[16]。样本分相粒子具有单分散性,尺寸在 5~100 nm 之间,约等于蓝色光波长的 1/10,不但符合瑞利散射模型,容易散射蓝色光,且散射强度最强^[20,21]。另外,分相粒子颗粒间距离大于颗粒直径的三倍,是保证非相关散射的条件^[22],瑞利和米散射都是非关联散射。

根据图 10(c)、(d)、(f)结合粒子尺寸和 FFT 傅里叶变换,样本红、橙色区的结构色均为瑞利散射所产生,且强度接近最高。图 10(f)为紫色区域,其分相粒子较为复杂,既有孤立的液滴,也有蠕虫

状的双联通结构对其中的球形粒子大小进行测量,平均尺寸大约为 75 nm,同样对图(f)做 2D-FFT 傅立叶变换分析,结果图案为短程有序、长程无序,因此,该区域分相结构色应该属于非晶光子结构呈色。但殷海玮等人提出,瓷釉中具有短程有序性的分相结构且平均尺寸在 106~348 nm 范围时,才

可以产生非晶光子结构色^[23,24],而样本紫色区域的分相粒子的平均尺寸不在 106~348 nm 之间,故此其非晶光子结构色较微弱,所以,紫色区中的紫色(红+蓝)分色——蓝色以 Cu、Fe 混合化学呈色为主,分相结构色对其影响极小。



(a)釉面光学显微照片 (b)釉面 SEM 图 (c)红色区 2D-FFT 傅立叶变换 (d)橙色区 2D-FFT 傅立叶变换
(e)釉面 SEM 局部放大图 (f)紫色区 2D-FFT 傅立叶变换

图 10 样本釉面 HF 酸腐蚀后 SEM 及二维快速傅里叶变换图

综上所述,样本“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”的呈色除了 Cu、Fe 混合化学呈色之外,分相结构物理色也是其呈色构成的一部分,其中气-液分相结构色增加了样本的乳浊,而液-液分相则比较复杂,非晶光子结构色、瑞利散射都对釉呈色提供了一定的助力,而瑞利散射对分相结构呈色贡献更大。

3 结论

(1)“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”钧瓷呈色是化学呈色和物理呈色的耦合,其中物理呈色是其呈色的辅助。样本釉层主要由 Cu 和 Fe 共同着色;釉层内的晶体能够增强釉的乳浊度。

(2)样本气-液分相结构粒子(气泡)尺寸不符合散射条件,仅仅产生光的反射,但能够促进釉的乳浊,提高釉层的失透性。

(3)样本的分相包含成核-生长和不稳分解两种类型;分相结构具有多样性,在釉面红色和橙色区域皆为全无序结构,分相结构色由瑞利散射形成,且散射强度接近最强。紫色区域分相结构符合非晶光子结构,能够产生非晶光子结构色,但由于其粒子尺寸较小,因此其呈色较为微弱。所以,样本“玫瑰紫蚯蚓走泥纹”的分相结构色主要物理起源是瑞利散射。

参考文献

[1] 李争鸣. 追根求源话钧瓷[M]. 郑州:河南人民出版社, 2003.
[2] 晋晓童, 晋佩章. 中国钧瓷探源[M]. 郑州:中州古籍出版社, 2006.
[3] 张 义, 宁建新, 王洪伟, 等. 中国宋钧官瓷釉的实验与研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1 580-1 585.
[4] 俞康泰, 毛 婕. 铜红釉[J]. 佛山陶瓷, 2002, 12(12): 34-36.
[5] 丁二宝, 曹春娥, 卢希龙, 等. 高温铜红釉的研制及主要因素对呈色影响的研究[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(9): 56-60.
[6] H J Eo, B H Lee. Analysis of the coloration characteristics of copper red glaze using Raman microscope[J]. J. Korean Ceram. Soc., 2013(50): 518-522.
[7] He X, Wang F, Liu H, et al. Synthesis and color properties of the TiO₂@CoAl₂O₄ blue pigments with low cobalt content applied in ceramic glaze[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018(101): 2 578-2 588.
[8] 陈 福, 武丽华, 赵恩录, 等. 颜色玻璃概论[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
[9] A R Parker. Colour in burgess shale animals and the effect of light on evolution in the Cambrian[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences, 1998, 265(7): 967-972.
[10] V Colvin. From opals to optics: Colloidal photonic crystals[J]. MRS Bulletin, 2001, 26(8): 637-641.

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0141-06

轴编 C/C 复合材料性能预示及 细观参数优化研究

王春光¹, 朱 涛², 唐 敏³, 曹 鹏⁴

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国航天科技集团公司第四研究院 第四十一所, 陕西 西安 710025; 3. 中国航天科技集团公司第四研究院, 陕西 西安 710025; 4. 北京工业大学 建筑与土木工程学院, 北京 100124)

摘 要:为了研究微细观结构特征对轴编 C/C 复合材料宏观性能的影响,将均匀化方法、能量法与有限元方法相结合,以单胞模型为基础,建立了材料的宏观性能预示模型.结合 Python 语言编程生成满足细观组分微结构特征分布规律的几何模型,并利用有限元方法和试验结果对其刚度性能进行厘定,作为宏观性能预示的参数输入.利用预示模型对材料宏观性能进行预示,与试验结果的一致性较好.通过对具有不同编织间距和纤维棒直径材料的性能进行预示,获得了其性能随编织间距及纤维棒直径的变化规律.采用的研究手段及结果可以为复合材料的工艺优化及合理应用提供重要参考.

关键词:轴编 C/C 复合材料; 宏观性能; 预示方法; 微结构特征; 编织间距
中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

Study on properties prediction and microstructure optimization of axial braided carbon/carbon composite

WANG Chun-guang¹, ZHU Tao², TANG Min³, CAO Peng⁴

(1. College of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The 41st Institute, The Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China; 3. The Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China; 4. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to study the effect of microstructure characteristics on the macroscopic properties of axial braided C/C composites, the macroscopic properties prediction model of the composites was established by combining the homogenization method, the energy method and the FEM. In combination with Python language, a geometric model satisfying the distribution law of microstructure characteristics of mesoscopic component material was generated, and its stiffness properties were determined with the help of FEM and experimental results, which was used as the parameters input for the prediction of macroscopic properties. The prediction model was used to predict the macroscopic properties of the material, which

* 收稿日期:2020-03-27
基金项目:国家自然科学基金项目(51769028)
作者简介:王春光(1985—),男,黑龙江哈尔滨人,教授,博士,研究方向:复合材料力学及航空宇航科学与技术

was in good agreement with the experimental results. By predicting the properties of materials with different braided spacing and fiber rod diameter, the variation of the properties with braided spacing and fiber rod diameter was obtained. The research methods and results in this paper can provide important reference for the process optimization and rational application of composite materials.

Key words: axial braided C/C composites; macroscopic properties; prediction method; micro-structure characteristics; braided spacing

0 引言

C/C 复合材料,即碳纤维增强碳基体复合材料,是二十世纪 50 年代后期发展起来的一种增强相和基体相均由具有特殊性能的纯碳组成的结构复合材料^[1,2],它具有比强度高、热稳定性好、以及耐磨、抗烧蚀等一系列优异性能,特别是其力学性能随温度升高强度不降反升的特性,使其在航空、航天领域得到了广泛应用^[3,4]。由于 C/C 复合材料的内部微观结构非常复杂,尤其是孔隙率、裂纹、孔隙均值、孔隙形状等特征参数分布域较宽,有限的实验数据还难以建立起微结构特征和材料性能的全面关系。为此,需要研究准确的理论预示方法,并经过前述实验验证,从而获得微结构特征与整体及组分性能的相关关系^[5-7]。

自 20 世纪 80 年代以来,国内外对编织复合材料性能的预测研究进行了大量的工作,刚度性能的研究已经比较完善,文献[8-11]介绍了当前国内外针对编织复合材料力学性能预测的一些方法。随着有限元技术的发展,结合均匀化方理论的性能预示方法为开展复合材料的性能预示提供了新的思路^[3,12-14]。而由张卫红导出的基于能量法的复合材料线胀系数预示方法因简单实用、精度较高,也在国内逐步得到推广^[15]。遗憾的是目前国内的力学分析中采用的组分性能大部分是组分材料的原始性能,即使测得了部分材料的原位性能,但是由于实验设备及方法的本身误差,测试结果的有效性大打折扣,导致使用组分材料原始性能预报的 C/C 复合材料宏观性能和实验结果产生较大的偏差。

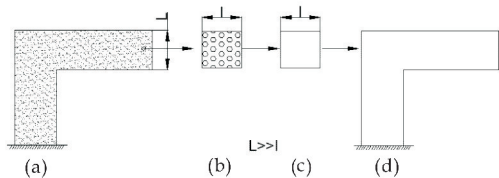
本文将均匀化方法和有限元方法相结合,同时引入能量法,建立了材料宏观性能预示方法。利用 Python 生成满足微结构特征分布规律的基体、界面和纤维棒(束)几何模型,对细观组分的弹性性能进行预示。将预示结果与部分实测结果对比,厘定各组分材料的数值计算输入参数。以材料的单胞模型(RVE)为基础,引入周期性位移边界条件,预

示了轴编 C/C 复合材料的等效弹性性能及材料的等效线胀系数^[16-19],并与部分实验结果对比,验证了预示方法的准确性。通过对具有不同编织间距和纤维棒直径的材料模型的宏观性能进行预示,获得了该材料的最佳编织方式,为材料的工艺优化及合理应用提供参考。

1 轴编 C/C 复合材料力宏观性能预示方法

1.1 复合材料的均匀化过程及刚度预示方法

基于均匀化方法进行复合材料刚度的预示已经得到国内外学者的广泛认可,其概念如图 1 所示。为了解决大规模的宏微观联合计算的困难,引入微元概念,微元在复合材料结构中代表一个点,它的平均应力和应变关系被看作复合材料有效本构关系,实际上是将非均匀的微元用一个具有上述平均应力和应变关系的均匀化材料来代替,对复合材料结构的每一点都运用上述概念,这样原本对非均匀复合材料结构分析的问题转化为对一个均质化后相同结构进行分析的问题。该均质化结构的材料具有复合材料有效宏观本构,这样使原问题大大简化。



(a) 原结构 (b) 微元 (c) 微元均匀化 (d) 均匀化结构

图 1 复合材料结构、代表单元和等效结构

轴编 C/C 复合材料的等效弹性刚度矩阵见公式(1),具体推导过程及含义详见文献[3,13,14]。

$$C_{ijkl}^H = \frac{1}{|Y|} \int_Y (C_{ijkl} + C_{ijkl} \cdot e_{yij}(\chi_y^{kl})) dY \quad (1)$$

1.2 基于能量法的复合材料热膨胀性能预示方法

能量法的基本思想是:利用微结构和均质等效体的关系,通过推导复合材料等效性能与微结构变形能量的关系,得出复合材料的等效性能的能量表

达式^[15].

经过推导获得微结构等效热膨胀系数 $\alpha^H =$

$[\alpha_{11}^H, \alpha_{22}^H, \alpha_{33}^H]$ 的变性能计算式(2),具体过程及含义见文献[14,15]:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}^H &= \frac{\left(\frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H} - \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H}\right) \left(\frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H} Q - R\right) - \left(\frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H} - 1\right) \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} Q - P\right)}{\left(\frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H} - \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H}\right) \left(\frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} - \frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H}\right) - \left(\frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H} - 1\right) \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} - 1\right)} \\ \alpha_{22}^H &= \frac{\left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H} - \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H}\right) \left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} P - R\right) - \left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H} - 1\right) \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} P - Q\right)}{\left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H} - \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H}\right) \left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} - \frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H}\right) - \left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H} - 1\right) \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} - 1\right)} \\ \alpha_{33}^H &= \frac{\left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} - \frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H}\right) \left(\frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H} P - Q\right) - \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} - 1\right) \left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} P - R\right)}{\left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} - \frac{D_{2233}^H}{D_{3333}^H}\right) \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H} - \frac{D_{2233}^H}{D_{2222}^H}\right) - \left(\frac{D_{1122}^H}{D_{2222}^H} \frac{D_{1122}^H}{D_{1111}^H} - 1\right) \left(\frac{D_{1133}^H}{D_{3333}^H} \frac{D_{1133}^H}{D_{1111}^H} - 1\right)} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中:

$$P = \sqrt{\frac{C_m^{(1)} - C_m^{(6)}}{D_{1111}^{(H)} (\Delta T)^2 V}}, Q = \sqrt{\frac{C_m^{(2)} - C_m^{(6)}}{D_{2222}^{(H)} (\Delta T)^2 V}}, R = \sqrt{\frac{C_m^{(3)} - C_m^{(6)}}{D_{3333}^{(H)} (\Delta T)^2 V}}.$$

1.3 边界条件

由均匀化方法的推导过程可知,均匀化方法的一个主要假设是周期性条件,这要求在进行有限元计算及求解过程中,胞元位移应满足周期性边界条件^[13].对于具有空间平移对称性的周期性单胞结构,其位移的周期性条件可以表示为:

$$\begin{aligned} u_2(y_1^0, y_2, y_3) &= u_1(y_1^0 + Y_1, y_2, y_3) \\ u_2(y_1, y_2^0, y_3) &= u_1(y_1, y_2^0 + Y_2, y_3) \\ u_2(y_1, y_2, y_3^0) &= u_1(y_1, y_2, y_3^0 + Y_3) \end{aligned} \quad (3)$$

2 RVE 单胞的建立及组分性能厘定

2.1 RVE 模型建立

轴编 C/C 复合材料的 RVE 单元是由纤维棒、纤维束、基体和界面所组成的长方体结构,其编织结构及各组分相尺度如图 2 所示,采用拉挤成型的细碳纤维刚性棒构成轴向增强网络,并采用软碳纤维纱编织成预织体,纤维棒在轴向按正三角形排列,纤维束依次穿过纤维棒形成的 0°、60° 和 120° 三个通道形成层间增高,如此循环往复直至形成所需尺寸的预织体.预织体经沥青浸渍、炭化、致密化工艺及高温处理制成高密度 4D C/C 复合材料.这种预织体的最小单元具有沿轴向的对称轴,且其编织厚度沿轴向累加,因此称其为轴编 C/C 复合材料.

基于单胞模型,构建的轴编 C/C 复合材料有限元模型如图 3 所示.网格的划分和后续周期性边界条件的施加有关,因此需要严格保证单胞对应面网格节点一致.本文采用 C3D8 和 C3D6 单元对纤

维棒、纤维束和基体进行离散;对纤维棒/基体界面,纤维束/基体界面全部采用八节点 C3D8 单元进行离散.网格数目共计 50 万.

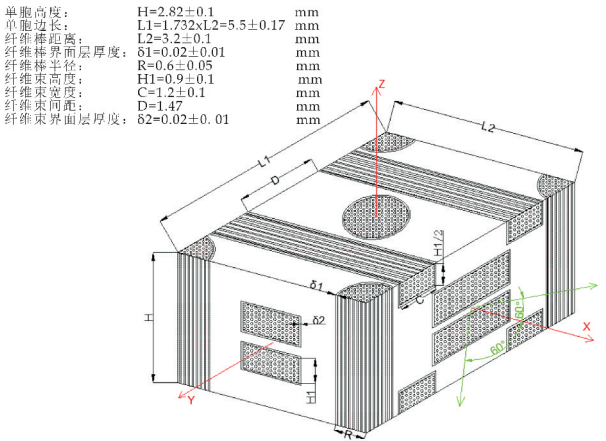
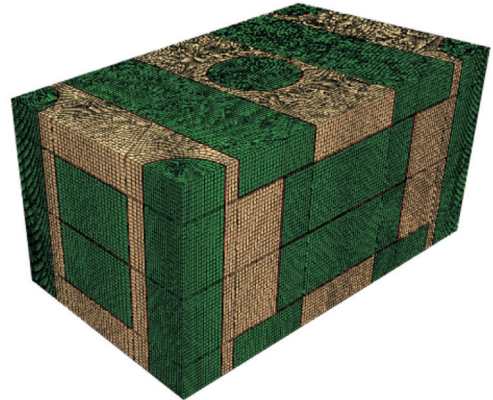
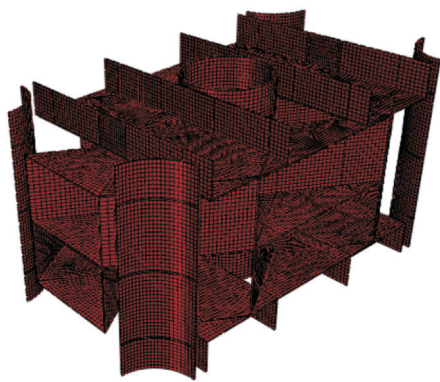


图 2 轴棒法 C/C 复合材料的 RVE 单元



(a) RVE 有限元模型



(b)界面单元

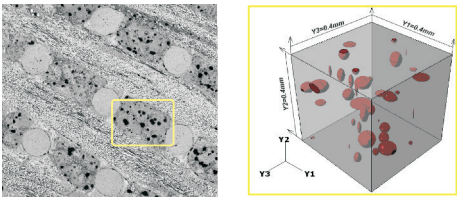
图 3 轴编 C/C 复合材料有限元模型

2.2 组分性能厘定

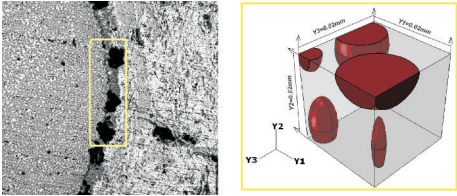
2.2.1 基体和界面的物理力学性能

对于 C/C 复合材料基体和界面均可将孔隙和裂纹看成是在纯炭基体内部的夹杂,所不同之处在于基体和界面的微结构的形状和尺度具有一定的差异. 本文采用 python 语言编程随机生成满足二者微结构特征客观分布规律的几何模型,并采用均匀化方法进行计算,这种方法可以考虑孔隙、裂纹之间的相互影响.

为了既简化计算量又包含足够的孔隙信息,基体的计算模型边长为 0.4 mm,界面的边长为 0.02 mm,所生成的模型如图 4(a)、(b)所示. 模型中孔隙以椭球型为主,个别位置椭球长短轴比值较大,形成裂纹,孔隙尺度、分布和含量由前期试验对不同批次材料统计获得. 前期采用纳米压痕实验获得无空隙基体模量为 12.34 GPa,泊松比为 $\mu=0.23$,作为计算参数输入.



(a)基体微观孔隙及几何模型



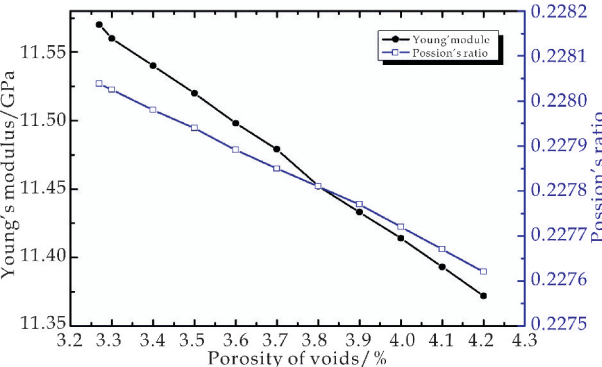
(b)界面微观孔隙及几何模型

图 4 基体及界面性能计算模型

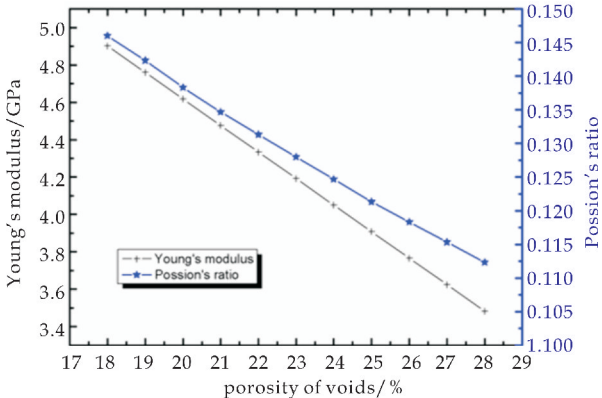
根据数值计算结果获得基体和界面的弹性性能随孔隙率的变化规律,如图 5 所示. 图 5(a)为孔隙率对基体弹性性能的影响,可以看出基体的弹性

性能随孔隙率呈线性变化,孔隙率增加,导致弹性模量和泊松比均减小. 图 5(b)为孔隙率对界面弹性性能的影响,可以发现孔隙率对界面弹性性能的影响趋势与孔隙率对基体的影响相同.

根据前期试验统计获得材料标样的基体孔隙含量为 0.036,从图 5(a)获得模量和泊松比分别为 11.5 GPa 和 0.227 9. 根据前期试验统计获得材料标样的界面孔隙的含量为 0.25,从图 5(b)获得模量和泊松比分别为 3.91 GPa 和 0.12.



(a)孔隙率对基体刚度性能影响

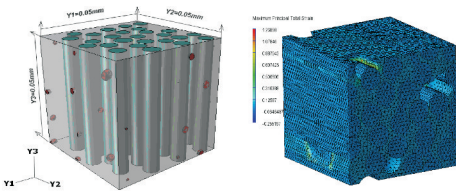


(b)孔隙率对界面刚度性能影响

图 5 孔隙率对基体和界面弹性性能的影响

2.2.2 纤维棒和纤维束力学性能

本节基于纤维棒(束)的微结构特征及其随机性分布,采用有限元方法并结合 Python 语言编程生成满足微结构特征分布规律的纤维棒(束)几何模型,并利用均匀化方法,对其刚度性能进行预示. 图 6 为纤维棒的几何模型,模型由纤维单丝、基体及孔隙组成.



(a)几何模型

(b)有限元模型

图 6 纤维棒(束)几何模型及有限元模型

本文以相关实验为基础,结合文献[13]和[14],确定纤维单丝和基体的输入参数如表 1 所

表 1 增强相内纤维和基体刚度参数

项目	模量/GPa			泊松比		线胀系数	
	E1	E2	G12	ν_{12}	ν_{23}	$\alpha_1, 10^{-6}/\text{K}$	$\alpha_2=\alpha_3, 10^{-6}/\text{K}$
T300 纤维	345.1☆120.0★	19.0	26.7	0.2	0.35	−0.78	8.14
基体	12.34	—	—	0.23	—	−1.3	−1.3

注:☆表示拉伸模量;★表示压缩模量;角标 1 表示纤维棒(束)轴向;角标 2,3 表示横向。

通过有限元模型计算增强相的刚度性能,计算结果表明即使存在少量的孔隙,增强相仍表现为横观各向同性,表 2 列出了增强相的计算结果,以及前期部分实验结果.从表 2 可见,纤维棒的拉伸模量预测误差为 13.4%,压缩模量预测误差为

示.增强相内的无空隙基体弹性参数采用与上一节相同的纳米压痕试验结果.

表 2 增强相刚度性能

项目	模量/GPa			泊松比		线胀系数	
	E1	E2	G12	$\nu_{12}=\nu_{13}$	ν_{23}	$\alpha_1, 10^{-6}/\text{K}$	$\alpha_2=\alpha_3, 10^{-6}/\text{K}$
纤维棒预示	239.5☆85.8★	17.37	20.25	0.11	0.45	−0.94	5.1
纤维棒实测	211.1☆99.4★		22.6	0.06	—		
纤维束预示	220.8☆79.1★	17.11	18.96	0.12	0.40	−0.99	4.52

注:☆表示拉伸模量;★表示压缩模量;角标 1 表示纤维棒(束)轴向;角标 2,3 表示横向。

3 计算结果及分析

3.1 弹性性能计算结果

利用轴编 C/C 复合材料的单胞模型,施加周

期边界条件得到其有效性能如表 3 所示.通过对不同状况下的预测结果和实验结果的对比,可以发现数值预测结果的弹性模量与实验基本相符,从而检验了预测方法的有效性.

表 3 轴编 C/C 复合材料力学性能

项目	模量/GPa			泊松比			剪切模量		
	E_x	E_y	E_z	μ_{xy}	μ_{xz}	μ_{yz}	G_{xy}	G_{xz}	G_{yz}
预测(拉伸)	39.7☆	33.6☆	42.1☆	0.37	0.09	0.11	12.2	3.3	2.5
实验(拉伸)	38.3☆	—	40.5☆	0.28	0.09	—	12.6	3.4	—
预测(压缩)	22.3★	20.5★	21.1★	0.38	0.12	0.15			
实验(压缩)	20.9★	—	22.1★	0.28	0.09	—			

注:☆表示拉伸模量;★表示压缩模量;角标 z 表示纤维棒(束)轴向;角标 x,y 表示横向。

3.2 热胀系数计算结果

基于 2.2 节所得组分材料参数,采用能量分析法对单胞模型的热膨胀性能进行预示,其预示结果和实验结果的比较如表 4 所示,表中的热膨胀实验数据采用 DIL 402 热膨胀仪进行测试,试样尺寸为 $\varphi 60\text{ mm}\times 50\text{ mm}$.

通过预示结果和实验结果的对比表明,基于能量法的热膨胀系数预示方法具有一定的预示精度,但两个方向的预测值均比实验值大,这可能是由于基体的热膨胀系数取值大于真实值所致.

表 4 轴编 C/C 复合材料常温热膨胀系数		
项目	轴向热膨胀系数, $10^{-6}/\text{K}$	径向热膨胀系数, $10^{-6}/\text{K}$
预测值	0.15	−0.46
实验值	0.145	−0.50

3.3 编织间距对轴编 C/C 复合材料刚度和热膨胀性能的影响

改变纤维棒中心间距,进行材料的刚度和线胀系数预示,所获编织间距对拉伸模量和线胀系数的影响如图 7 所示.随着编织间距的增加,轴向和径向的拉伸模量和热膨胀系数均逐渐降低.其主要原因在于,随着编织间距增大,在 RVE 内轴向纤维棒和径向纤维束的体积含量均降低,而基体的体积分数增加.由于基体的模量和热膨胀系数较纤维棒和纤维束都低,当其体积分数增加后,必然引起模量和热膨胀系数的整体下降.

从轴编 C/C 复合材料的使用环境来看,需要以降低模量和热膨胀系数来降低其作为结构件时的热应力,如此,则必然希望材料的编织间距增大,然而研究表明纤维体积分数与材料的抗烧蚀性能

密切相关,当纤维体积分数减小时,材料的烧蚀率增加.因此,轴编 C/C 复合材料的编织间距的优化应当结合材料的烧蚀性能进行分析.

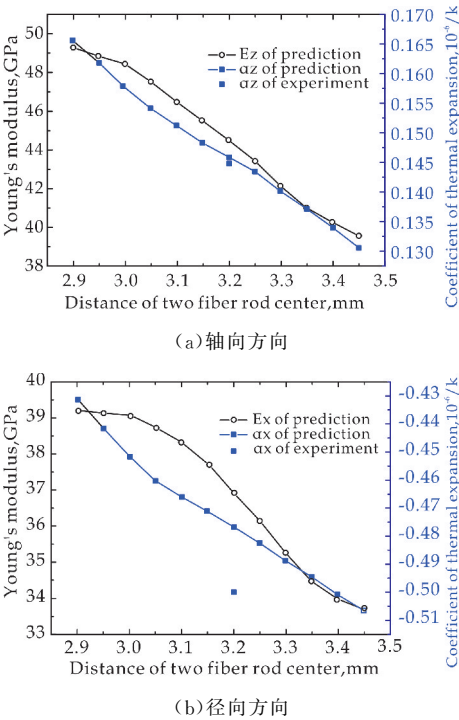


图 7 纤维棒中心间距对轴编 C/C 复合材料轴向、径向拉伸模量和热胀系数的影响

3.4 纤维棒直径对轴编 C/C 复合材料刚度和热膨胀性能的影响

图 8 给出了纤维棒直径对材料拉伸模量和线膨胀系数的影响.从图 8(a)可以看出,随着纤维棒直径的增加,轴向拉伸模量显著提高,而热膨胀系数显著降低.这主要是因为,在编织间距不变的情况下,纤维棒直径增大,显著增加了单胞中轴向纤维的含量,又由于轴向纤维的轴向模量较高,而轴向热膨胀系数小于横向热膨胀系数,从而导致材料在轴向模量的升高和热膨胀系数的降低.

从图 8(b)可以看出,径向拉伸模量和热膨胀系数均是纤维棒直径的增函数,但增量较小.其原因在于,对于径向拉伸模量,当编织间距不变时,在不改变纤维束自身尺度的情况下,增加纤维棒直径不会引起径向纤维束的体积分数变化,但是将会导致基体的体积分数减小,由于基体的模量较纤维棒的横向模量小,故而导致材料的径向拉伸模量有所增加.对于热膨胀系数,由于基体的热膨胀系数较纤维棒的横向热膨胀系数小,当纤维棒体积分数增加,基体的体积分数减小时,纤维棒横向热膨胀系数对材料径向热膨胀系数的增加大于基体对径向热膨胀系数的减小所致.

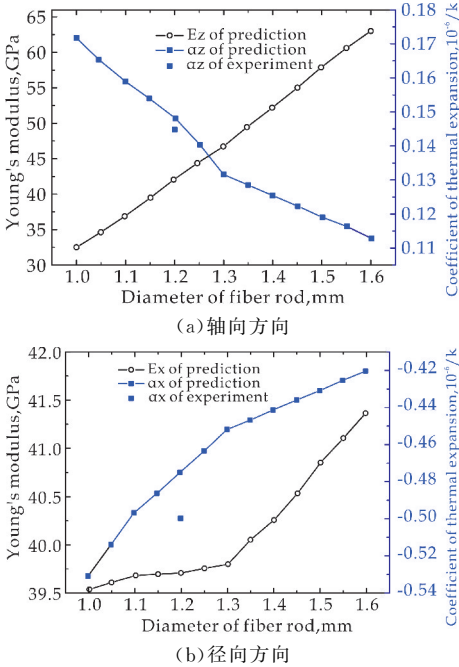


图 8 纤维棒直径对材料轴向、径向拉伸模量和热胀系数的影响

4 结论

本文获得如下结论:

(1)采用有限元方法并结合 Python 语言生成满足微结构特征分布规律的界面和基体几何模型,计算基体和界面的弹性性能,计算结果表明孔隙率对基体和界面的弹性性能有较大的影响.可以看出基体和界面的弹性性能随孔隙率呈线性变化,孔隙率增加,导致弹性模量和泊松比均减小.使用同样方法,计算增强相的弹性性能,计算结果表明即使存在少量的孔隙,增强相仍表现为横观各向同性.与前期部分实验结果对比发现,纤维棒的拉伸模量预测误差为 13.4%,压缩模量预测误差为 13.7%,剪切模量的预测误差为 10.4%.验证了基于有限元方法获得材料组分性能的方法是可信的.

(2)基于均匀化方法和能量法,并结合有限元技术,以轴编 C/C 复合材料的单胞模型为基础,对材料的刚度和热胀系数进行了预测.发现数值预测结果与实验基本相符,从而证明了预测方法的有效性.通过计算不同编织结构和纤维棒直径条件下的宏观刚度性能和热胀系数,建立了细观参数和宏观性能之间的关系.计算结果表明,随编织间距增加,材料的拉伸模量和导热系数均有所减小;随纤维棒直径增大,材料的拉伸模量均增大,轴向热胀系数减小,径向热胀系数增大.



* 文章编号:2096-398X(2020)04-0147-05

基于串联拓扑结构的电动汽车快速充电桩设计

应 鸿¹, 於国芳¹, 姜 涛¹, 吴新刚², 张孝杰²,
田 阳², 温旭日², 宫雷杰²

(1. 浙江华云清洁能源有限公司, 浙江 杭州 310002; 2. 北京智芯微电子科技有限公司, 北京 100089)

摘 要:设计了一种新型 50 kW 电动汽车快速充电桩. 提出的快速充电桩分为两个主要部分: 执行功率因数校正(PFC)功能的 AC-DC 转换器和执行充电功能的 DC-DC 转换器. 交直流转换器中采用了漏感变压器; 在 DC-DC 转换器中, 采用了一种串联拓扑结构, 这种拓扑结构使得 DC-DC 转换器的功率转换效率高达 95%. 为了减少充电桩对交流电网的影响, 提出的快速充电系统在两个主电源转换单元之间包含一个缓冲电池组. 这将降低电力公司的电力安装成本, 改善交流电网的电能质量. 此外, 通过试验验证了所提出的快速充电系统的性能.

关键词:电动汽车充电桩; 快速充电; 电能质量; 缓冲电池组

中图分类号: TN911.7

文献标志码: A

Design of a fast charger for electric vehicles based on series topology

YING Hong¹, YU Guo-fang¹, JIANG Tao¹, WU Xin-gang²,
ZHANG Xiao-jie², TIAN Yang², WEN Xu-ri², GONG Lei-jie²

(1. Zhejiang Huayun Clean Energy Limited Company, Hangzhou 310002, China; 2. Beijing Smart Core Micro-electronics Technology Limited Company, Beijing 100089, China)

Abstract: A novel 50 kW fast charger is proposed for electric vehicles. The proposed fast charger is divided into two main sections: An AC-DC converter performing a PFC function and a DC-DC converter performing a charging function. A transformer including leakage inductances was used in the AC-DC converter. A series-connection topology was used in the DC-DC converter between the DC-bus and outlet. This topology enables high power conversion efficiency up to 95% for the DC-DC converter. In order to reduce the impact of the charger on the AC grid, the proposed fast charger system includes a buffering battery unit between the two main power conversion units. This leads to reductions in the power installation costs of power companies and to improvements in the power quality on the AC grid. Moreover, the performances of the proposed fast charger system were verified through simulations and experimental results.

Key words: electric vehicle charger; fast charging; power quality; buffering battery

* 收稿日期: 2020-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51637005); 国家电网公司科技计划项目(0111-201805-F-DDQCSYB-0001)

作者简介: 应 鸿(1972—), 男, 陕西咸阳人, 高级工程师, 硕士, 研究方向: 电动汽车、电力营销

0 引言

近年来,随着燃油机车对环境造成的不良影响,汽车工业面临着关键转折点^[1-3].电动汽车由于其环保优势以及不断上涨的油价,正成为燃油机车的潜在替代品.因此,电动汽车配套充电设施的研制已成为各国学者关注的焦点^[4-6].

充电设施由操作系统、客户信息系统和充电系统组成.在这些系统中,充电系统是整个设施中最基本也是最重要的部分.根据充电时间和充电方法,充电系统可分为慢充和快充两种模式.慢速充电模式的功率约为 3~4 kW,充电时间大约需要 6~7 小时,因此慢速充电模式适用于在夜间进行充电.快速充电模式需要充电桩向电动汽车提供大约 50 kW 的功率,充电时间小于 0.5 小时^[7-10].

西欧、美国和日本等许多发达国家已对快速充电桩进行了研制和测试^[11-13].然而,随着充电站规模的增大,其会对配电系统的电能质量产生不利影响,这些不利影响通常表现为电压畸变和电流谐波,以及包括低功率因数在内的低电能质量问题目前在许多国家已成为亟待解决的问题^[14,15].为了解决这些问题,可以考虑采用功率因数校正(PFC)技术.但是,峰值充电功率对交流电网的影响会依然存在^[16,17].

本文介绍了一种新型的 50 kW 快速充电系统.该充电系统提高了交流电网的功率因数和功率转换效率.它能够通过提供 0~125 A 的电流,在 300~500 V 的电压范围内为电动汽车中的锂离子电池充电.当电动汽车蓄电池的最大功率为 50 kW 时,充电系统在最大充电电流供电间隔内会在交流电网中产生电压降落和电压畸变.但是通过在直流总线中引入缓冲电池组,可以减少这些不利影响.

1 系统构成

为了实现安全、可靠、快速、高效的充电,功率转换器的拓扑结构必须满足几个基本要求.而且在转换器的设计过程中,为了在效率、成本、尺寸、体积和重量方面满足产品规范,必须特别注意系统的整体优化.从半导体到散热器的所有组件,包括无源滤波器组件,都必须进行设计,以便开发一个优化的系统^[18,19].

50 kW 快速充电桩的结构框图如图 1 所示.主电源转换部分由功率因数校正(PFC)装置和 DC-DC 转换器组成,缓冲电池组(BB)位于主电源转换单元之间,缓冲电池组由 64 个锂离子电池组成,其

电压为 237 V.

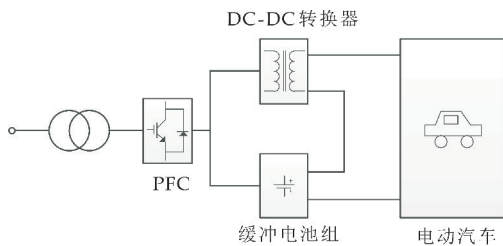


图 1 50 kW 快速充电桩框图

1.1 DC-DC 转换器

DC-DC 转换器由移相全桥变换器、三台变压器和三台输出滤波器组成.在 DC-DC 功率转换器中,通过采用移相控制来降低开关损耗.为了防止铁磁材料饱和,在每个变压器一次侧均增加电容(Cr),以平衡 B-H 曲线上的磁通位移.

本文串联型拓扑结构是由多个基本变换单元串联组成的,其通用表现形式如图 2 所示,它能够解决传统 DC-DC 变换器中普遍存在的开关管应力大和开关损耗严重等问题,适合在大功率、高增益场合.

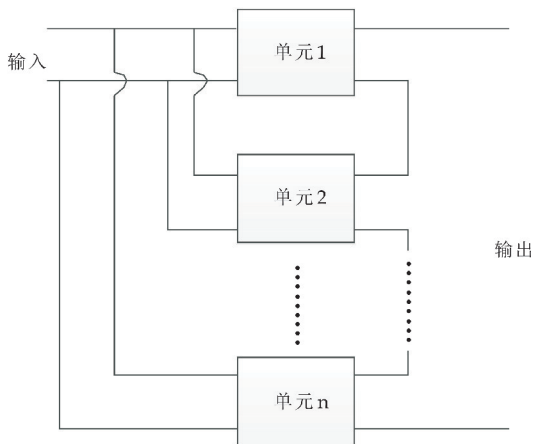


图 2 串联型拓扑结构通用表现形式

图 3 显示了具有串联拓扑结构的常规 DC-DC 转换器和本文所设计的 DC-DC 转换器.传统的全桥式 DC-DC 转换器电路原理为直流电压 V_i 经过 T1~T4 组成的全桥开关变换器,在高频变压器初级得到高频交流方波电压,经变压器后,再经过全波整流变成直流方波,最后经过电感 L_0 和电容 C_0 组成的滤波电路,得到平直的直流电压.两者唯一的区别是 DC-DC 转换器中的附加连接.如图 3 所示,由于只有一个附加连接,拓扑结构简单且非常易于实现,且 V_i 端直接与电容 C_0 相连,因此,该充电桩的输出电压由直流母线电压和移相全桥变换器的输出电压之和组成.这种变换器结构可以显著提高充电桩的效率.

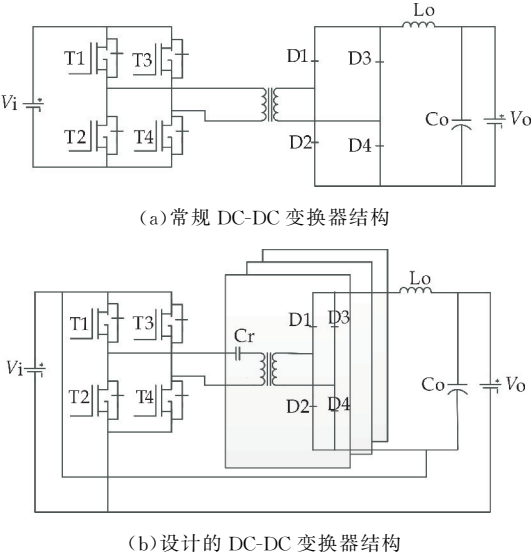


图 3 DC-DC 转换器示意图

本文对 DC-DC 转换器在不同阻值负载情况下的效率情况进行了测试,其结果如图 4 所示.可以看出,转换器的工作效率随着负载的增大而提升.当负载电流从 48 A 增大至 60 A 时,转换器的工作效率显著提高;当负载电流为 96 A 时,效率达到了 94.5%.

本文所设计的 DC-DC 转换器具有直接功率传输路径,其效果如下:标称缓冲电池组电压为 230 V,电动汽车电池电压为 400 V,最大充电电流为 125 A,传输功率为 28.75 kW,DC-DC 转换器传输功率为 21.25kW.这表明大约 60% 的最大额定功率不需要转换.常规的转换器转换所有的充电功率,而本文设计的转换器只需转换 40% 的充电功率.因此,本文设计的转换器相较于常规转换器具有更高的转换效率^[20].

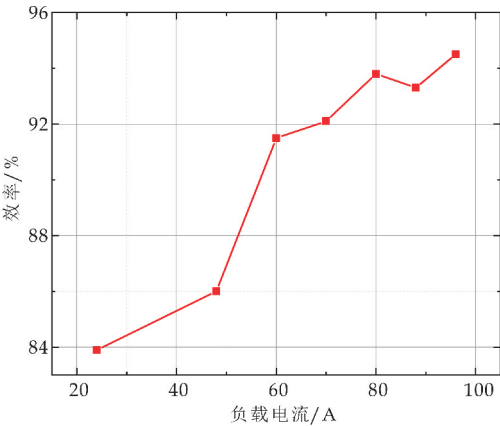


图 4 实测效率曲线

1.2 控制器

锂离子电池充电分为涓流充电、恒流充电、恒压充电和终止充电四个阶段,其中恒流(CC)充电和恒

压(CV)充电两个阶段为主要阶段,如图 5 所示.

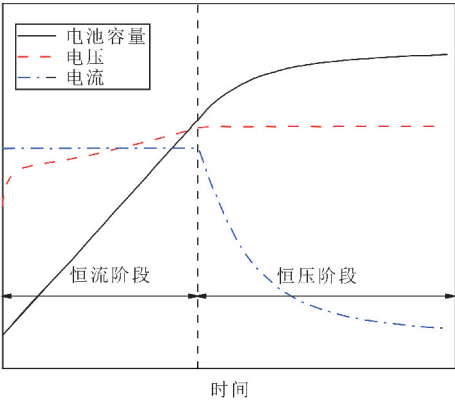


图 5 锂离子电池充电过程

涓流充电阶段是对已完全放电的电池进行预充,即恢复性充电.当电池电压低于 3 V 时为涓流充电阶段,采用恒流充电电流的十分之一即 0.1 C 的恒定电流对电池进行充电;当电池电压上升至涓流充电阈值以上时,便可提高充电电流进行恒流充电.恒流充电的电流在 0.2 C 至 1.0 C 之间,恒流充电时的电流并不要求十分精确,保持准恒定电流即可.在此过程中电池电压会逐渐上升,当电池电压上升至 4.2 V 时,恒流充电结束,开始恒压充电阶段.在恒压充电过程中,充电电压始终保持 4.2 V,为使性能达到最佳,稳压容差应当优于 +1%;充电电流会逐渐下降,一直到电流低于 0.1 C 后,终止充电,整个充电过程大约会持续 2.5~3 h.

为了快速安全地进行充电操作,需通过车载和非车载电池管理系统(BMSs)对电动汽车电池的电压和充电电流持续监测.考虑到锂离子电池的特性,电动汽车需要采用最大恒流模式,直到达到特定的电压.在这样的模式下,电动汽车需要逐渐减小充电电流.一般来说,电动汽车电池电量达到满电量的 85% 时即会发出停止指令.为了满足这一要求,DC-DC 转换器的控制器需采用恒流模式和恒压模式的双模控制模式,因此本文设计了如图 6 所示的控制器.

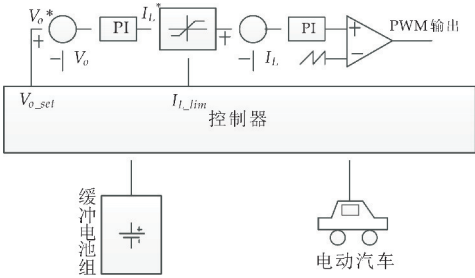


图 6 电动汽车蓄电池控制器框图

本文中的控制器采用了 PI 双闭环控制,PI 双闭环控制方法含有两个控制部分:电流内环 PI 控制器

和电压外环 PI 控制器. 电流内环控制器通过电流负反馈的手段使得流过电感上的电流为给定幅值和相位的电流, 电压外环的作用是引入电压负反馈, 使得直流侧电压稳定为给定值. 控制器的整个过程相当于电压转电流, 并通过 PI 调节使得收敛性更好, 然后经过饱和限制元件, 防止控制电流过大, 电流经过 PI 调节后进行脉冲宽度调制, 最后输出.

2 实验测试结果

为了验证控制算法和硬件电路性能, 对所设计的快速充电桩进行了测试. 移相变换器在半负载和全负载条件下的 IGBT 输出电压和电流的实验波形如图 7~10 所示, 作为主开关的 IGBT 模块为 600 V/400 A 级.

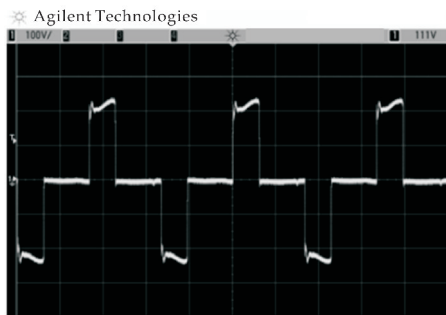


图 7 IGBT 半负载条件下输出电压波形图 ($V_o=100\text{ V/div}$)

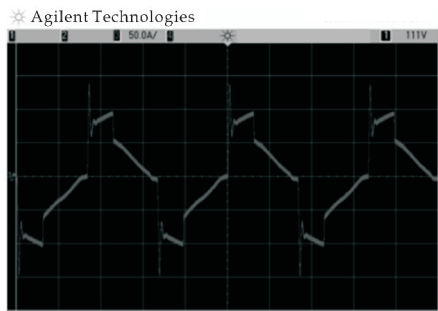


图 8 IGBT 半负载条件下输出电流波形图 ($I_o=50\text{ A/div}$)

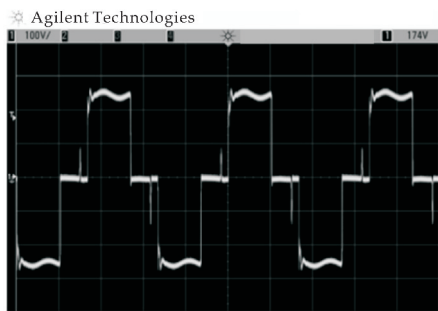


图 9 IGBT 全负载条件下输出电压波形图 ($V_o=100\text{ V/div}$)

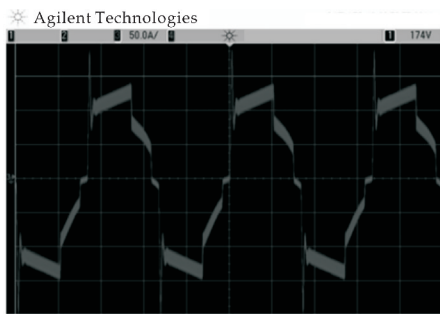


图 10 IGBT 全负载条件下输出电流波形图 ($I_o=50\text{ A/div}$)

从图中可以看出, 输出电压约为 230 V, 输出电流约为 125 A, 满足要求, 且 IGBT 输出电压波形表明全桥 DC-DC 变换器工作在移相模式. 桥式二极管整流电压和 IGBT 输出电压如图 11 所示, 该系统采用了三个 1 200 V/100 A 的桥式二极管模块.

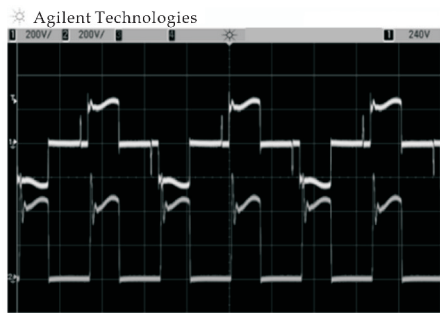


图 11 IGBT 全负载条件下输出电压和二极管理整流电压波形图 ($V_s=200\text{ V/div}$)

用数字信号处理器 (DSP) 中的 12 位 A/D 转换器测量输出电压和电流信号. 通过在 DSP 中设置周期和相角寄存器, 使得 DC-DC 功率转换器更易产生 PWM 信号.

3 结论

本文设计了一种 50 kW 快速充电桩, 并通过试验验证了该快速充电桩的有效性. 通过在 DC-DC 转换器中采用串联拓扑结构, 显著提高了快速充电桩的功率转换效率; 通过引入缓冲电池组, 可以降低电源安装成本; 此外, 通过采用功率因数校正 (PFC) 装置和缓冲电池组, 可以提高交流电网的电能质量

参考文献

- [1] 李琳玮. 基于交通信息的多类型电动汽车综合充电需求研究[J]. 电力工程技术, 2020, 39(1): 191-199.
- [2] Khan I A. Battery chargers for electric and hybrid vehicles [C]//Proceedings of 1994 IEEE Workshop on Power E-

electronics in-Transportation, Dearborn, MI: IEEE, 1994: 103-112.

[3] 周志坚,赵 阳,马 浩,等. 高速公路电动汽车充电桩现场检测方法[J]. 智能电网,2016,4(4):432-436.

[4] 华陈君. 电动汽车充电桩设计与应用[J]. 工程技术研究, 2019(20):190-191.

[5] 郑清兰. 电动汽车交流充电桩系统设计[J]. 吉林化工学院学报,2019,36(9):44-50.

[6] 周志敏,纪爱华. 电动汽车充电桩(站)设计与施工[M]. 北京:中国电力出版社,2016.

[7] 王艺钢. 大功率直流快充充电桩的设计[J]. 集成电路应用,2020,37(2):118-119.

[8] Yilmaz M,Krein P T. Review of charging power levels and infrastructure for plug-in electric and hybrid vehicles [C]//International Electric Vehicle Conference. Greenville:IEEE,2012:1-8.

[9] Kuperman A,Levy U,Goren J,et al. Modeling and control of a 50kW electric vehicle fast charger[C]//International Electrical and Electronics Engineers in Israel (IEEEI). Eliat:IEEE,2010:188-192.

[10] 高 峰,谈 韵,陶远鹏,等. 电动汽车驱动充电一体化控制策略研究[J]. 电力工程技术,2018,37(2):73-77,113.

[11] 陈良亮,张 浩,倪 峰,等. 电动汽车能源供给设施建设现状与发展探讨[J]. 电力系统自动化,2011,35(14):11-17.

[12] Joos G,D E Freige M,Dubois M. Design and sim-ulation of a fast charging station for PHEV/EV batteries[C]// Electric Power and Energy Conference (EPEC). London: IEEE,2010:1-5.

[13] 沈 成,徐文慧. 电动汽车充电桩现场检测方法的探讨 [J]. 四川水泥,2019(11):179.

[14] 张 杰. 电动汽车充电桩的设计与研究[D]. 长春:吉林大学,2019.

[15] Sul Seungki, Lee Sangjoon. An integral battery charger for four wheel drive [J]. Industry Applications; IEEE Transactions on Volume,1995,31(5):1 096-1 099.

[16] Masoum A S,Deilami S,Moses P S,et al. Impacts of battery charging rates of plug-in electric vehicle on smart grid distribution systems [C]//Innovative Smart Grid Technologies Conference Europe (ISGT Europe). Gothenburg,Sweden:IEEE,2010:1-6.

[17] Lee Junghyo,Moon Jungsong, Lee Yongseok,et al. Fast charging technique for EV battery charger using three-phase AC-DC boost converter[C]// IECON 37 th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society. Mel Bourne:IEEE,2011:4 577-4 582.

[18] Lacroix S, Laboure E, Hilairret M. An inte-grated fast battery charger for electric vehicle [C]//Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC). Lille: IEEE,2010: 1-6.

[19] Yilmaz A S,Badawi M, Sozer Y, et al. A fast battery charger topology for charging of electric vehicles[C]// Electric Vehicle Conference (IEVC). Greenville: IEEE, 2012:1-5.

[20] Byungduk Min,Jongpil Lee,Jonghyun Kim,et al. A new topology with high efficiency throughout all load range for photovoltaic PCS[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2009,56(11):4 427-4 435.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 140 页)

[11] Zoorob M E,Charlton M D B,Parker G J,et al. Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals [J]. Nature,2000,404(6 779):740-743.

[12] 何拥军,唐芳琼,苏惠敏,等. 准完全带隙胶体非晶光子晶体[J]. 物理学报,2001,50(5):892-895.

[13] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2009.

[14] 许丽生,陈洪滨,丁继烈,等. 非球形粒子光散射计算研究的进展综述[J]. 地球科学进展,2014,29(8):903-912.

[15] 王亚伟. 光散射理论及其应用技术[M]. 北京:科学出版社,2013.

[16] 王 芬,罗宏杰,李 强,等. 分相呈色陶瓷釉的特性及呈色机理[J]. 硅酸盐学报,2009,37(2):181-186.

[17] 杨长安. 分相釉及其结构呈色的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2016.

[18] 包镇红,苗立锋,江伟辉,等. 分相-析晶乳浊釉的制备及其乳浊机理研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(8):1 952-1 955,1 961.

[19] M Llusar,A fores,J A Badenes. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments[J]. Journal of the European Ceramic Society,2001(21):1 121-1 130.

[20] B Zhang,J F Zhu,P Shi,et al. Achieving tunable sky-blue copper glaze and coloring mechanism by the introduction of phosphorus[J]. Journal of the European Ceramic Society,2018,39(5):1 925-1 931.

[21] P D Garcia,R Sapienza,J Bertolotti,et al. Resonant light transport through Mie modesin photonic glasses [J]. Physical Review A,2008,72(2):023 823.

[22] 李家文. 生物结构色机理及仿生构色研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2011.

[23] 殷海玮. 结构色成色机理与制备方法研究[D]. 上海:复旦大学,2008.

[24] P Shi,F Wang,J F Zhu,et al. Amorphous photonic crystals and structural colors in thephase separation glaze [J]. Journal of the European Ceramic Society,2018,38 (4):2 228-2 233.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0152-07

基于 $GF(2^8)$ 域上的机密文件分解分存与恢复

刘海峰, 熊 梦, 梁星亮

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在 (t,n) 门限方案的基础上提出一种新的基于有限域 $GF(2^8)$ 的方案:将机密文件中连续的 t 个字节分为一组,分组构造 $GF(2^8)$ 域上的 $(t-1)$ 次多项式,每组多项式生成 n 个不同的点分别存入 n 个文件中;当需要再现机密文件时,从 n 个文件任选至少 t 个文件并抽取同序号的数据利用拉格朗日插值重构 $(t-1)$ 次多项式,继而获得机密文件的 t 个数据,实现机密文件的恢复. 计算实例以及编程实验分析表明:这一方案是合理与可行的,与传统基于插值多项式的秘密分享方法相比,所提方法在运行效率上有所提升了,更适合大文件数据.

关键词:Lagrange 插值多项式; 有限域 $GF(2^8)$; (t,n) 门限; 效率

中图分类号:TP390.2 **文献标志码:** A

Decomposition and recovery of confidential file based on $GF(2^8)$ domain

LIU Hai-feng, XIONG Meng, LIANG Xing-liang

(School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Based on the (t,n) threshold scheme,a new algorithm based on finite field $GF(2^8)$ for confidential file decomposition,partitioning and recovery is proposed:The consecutive t bytes in secret files are divided into a group,and the $(t-1)$ degree polynomials on the $GF(2^8)$ field are constructed in groups. Each group of polynomials generates n different points and stores them in n files;When it is necessary to reproduce confidential documents,at least t files are selected from n files and the data with the same serial number are extracted. The $(t-1)$ polynomial is reconstructed by Lagrange interpolation,and then t data of confidential documents are obtained to restore confidential documents. Calculation examples and programming experiments show that this scheme is reasonable and feasible. Compared with the traditional secret sharing method based on interpolating polynomials,the proposed method improves the operation efficiency and is more suitable for large file data.

Key words:algorithm Lagrange interpolation polynomial; finite field $GF(2^8)$; (t,n) threshold; efficiency

* 收稿日期:2020-03-30
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ1026); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0102)
作者简介:刘海峰(1964—),男,陕西泾阳人,副教授,硕士生导师,研究方向:计算机网络与信息安全、代数编码与密码学

0 引言

随着计算机和网络通信的广泛应用,人们使用电子方式来存储重要机密信息的做法越来越普遍.近年来,网络环境自身也存在着一定的安全隐患,可能会导致重要的信息和秘密数据丢失、以及被不法分子恶意篡改利用等问题.国家还是公司对于上述情况都是不希望看见的,然而目前主要还是通过对数据进行加密、存储等技术方法来实现数据的三大性能,即可用性、可靠性和安全性能^[1,2].因此在网络通信中如何安全存放重要的数据,这是所有信息系统都必须关注的关键问题.把重要数据分组存放于不同点,等实际需要时再从部分存放点取出合成是一种非常好的数据保存方式^[3].也可以通过密码学的技术手段实现数据安全存储与安全计算^[4],但在传统的密码体制中,加密后一旦用户密钥丢失或者损坏,很可能会导致数据泄露或者无法解密,但秘密共享方案就有效的解决了这个问题.

秘密共享是现代密码学的一个重要方向,也是信息安全的一个重要分支,在政治、军事等领域运用十分广泛,其主要的思想就是把一个重要的数据分成不同的份额并由不同的人管理.能够分散安全风险,容忍入侵,不仅可以对隐私数据进行保护,也可以对解密密钥进行保护,防止攻击者对数据窃取、破坏,为密钥管理提供有效的管理.

文献[5]介绍了 Shamir 于 1979 年提出的基于一元 Lagrange 插值的秘密共享方案.其基本思想是通过构建的秘密多项式将共享秘密 S 分成 n 份子秘密分发给不同的参与者,当且仅当多于门限数量 t 个参与者合作才能重构共享的秘密.文献[6]实现了一个基于 Lagrange 插值多项式的门限方案,包括秘密分割和秘密恢复两方面.文献[7]在 Shamir 秘密共享方案的基础上讨论此种情形下秘密共享问题,通过引入影子秘密的线性组合——拉格朗日因子来恢复秘密,并进一步将其扩展为一个多秘密共享方案.文献[8]基于单向散列链的特性,提出了一种新型可更新的秘密共享方案.使用单向散列链构造更新多项式,避免了生成随机多项式带来的计算开销.文献[9]针对传统基于插值多项式的秘密分享方案,提出一种结合数据分块方法以及仅需要在 $GF(2)$ 上的异或运算的秘密分享方案.

然而传统的 Shamir 方法运算都是在 $GF(p)$ 上的多项式运算,计算代价过大,当需要分享较大的秘密(如大规模数据)时非常困难,并且效率非常低^[10].与此同时,有限域 $GF(p)$ 中 p 是素数,但计

算机信息系统常采用 8 个二进制位构成 ASCII 码或者 16 个二进制位构成 Unicode 码,8 和 16 都不是素数,因此在数学上使用 $GF(2^n)$ 域^[11]作码字的演算更为合适.

针对上述问题提出一种基于有限域 $GF(2^8)$,利用 (t, n) 门限对机密文件进行分组拆分、分存和恢复的算法,更适合计算机系统的二进制运算体系,具有很高的运算效率,性能能够得到很大的提升,同时 $GF(2^8)$ 域上的运算较为复杂,使得被破解难度增加.

1 有限域 $GF(2^8)$ 概述

1.1 有限域 $GF(2^8)$ 多项式运算

$GF(2^n)$ 域中的元素可以表示为式(1)所示:

$$f(x) = a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \cdots + a_{n-1} x + a_n = \sum_{i=1}^n a_i x^{n-i} \quad (1)$$

也可以由它的 n 个二进制系数 (a_1, a_2, \cdots, a_n) 唯一表示.因此 $GF(2^8)$ 域中的每一个元素都可以表示成为一个 7 次多项式,多项式的系数只能是 0 或者 1.以 7 次多项式为元素,选用 8 次不可约多项式 $m(x) = x^8 + x^4 + x^3 + x + 1$ 作为模多项式^[11].

有限域 $GF(2^8)$ 上的多项式运算^[12]定义如下,用 \oplus 表示多项式的加法,用 \otimes 表示多项式的乘法:即对

$$\forall a(x), b(x), c(x) \in GF(2^8) \text{ 记 } a(x) =$$

$$\sum_{i=0}^7 a_i x^i, b(x) = \sum_{i=0}^7 b_i x^i, c(x) = \sum_{i=0}^7 c_i x^i,$$

其中 $a_i, b_i, c_i \in \{0, 1\}$. 有限域 $GF(2^8)$ 上相关运算如下:

$$(1) a(x) \oplus b(x) = \sum_{i=0}^7 ((a_i \oplus b_i) \bmod 2) x^i = b(x) \oplus a(x)$$

$$(2) (a(x) \oplus b(x)) \oplus c(x) = a(x) \oplus (b(x) \oplus c(x))$$

$$(3) -a(x) = a(x)$$

$$(4) a(x) \oplus 0 = a(x)$$

$$(5) a(x) \otimes b(x) = (\sum_{i=0}^7 \sum_{j=0}^7 ((a_i \otimes b_j) \bmod 2) x^{i+j}) \bmod m(x)$$

$$(6) a(x)^{-1}: \text{当且仅当 } a(x) \otimes a(x)^{-1} = 1 \bmod m(x) (a(x) \neq 0)$$

$$(7) a(x) \otimes 1 = a(x)$$

$$(8) (a(x) \otimes b(x)) \otimes c(x) \bmod m(x) = a(x) \otimes (b(x) \otimes c(x)) \bmod m(x)$$

$$(9)(a(x) \oplus b(x)) \otimes c(x) \bmod m(x) = \\ (a(x) \otimes c(x)) \oplus (b(x) \otimes c(x)) \\ \bmod m(x)$$

$$(10)c(x) \otimes (a(x) \oplus b(x)) \bmod m(x) = \\ (c(x) \otimes a(x)) \oplus (c(x) \otimes b(x)) \\ \bmod m(x)$$

1.2 有限域 $GF(2^8)$ 乘法逆元

早在电子计算机时代之前最有名的一个算法就是 Euclid 算法,现在 Euclid 算法和扩展 Euclid 算法在数据加密领域被广泛应用。Euclid 算法可以用来求两个多项式的最大公因式,扩展 Euclid 算法则可以用来求一个多项式的乘法逆元。

如果多项式 $b(x)$ 的次数小于 $a(x)$ 的次数且 $\gcd[a(x), b(x)] = 1$, 那么该算法能求出 $b(x)$ 以 $a(x)$ 为模的乘法逆元。给定两个多项式 $a(x)$ 和 $b(x)$, 其中 $a(x)$ 的次数大于 $b(x)$ 的次数, 解方程: $a(x)w(x) + b(x)w(x) = d(x)$ 。获得 $v(x), w(x)$, 以及 $d(x)$, 其中 $d(x) = \gcd[a(x), b(x)]$ 。如果 $d(x) = 1$, 则 $w(x)$ 是 $b(x)$ 模 $a(x)$ 的乘法逆元。

2 传统的 shamir 的 (t, n) 门限方案

2.1 (t, n) 门限中子秘密分发

Shamir 的秘密分享方案是通过构造一个一元 $(t-1)$ 次多项式, 如下所示:

$$f(x) = a_1x^{t-1} + a_2x^{t-2} + \cdots + a_{t-1}x + a_t \quad (2)$$

式(2)中: 常数项 a_t 为需要分享的秘密, 其中 $t-1$ 个系数 $a_1, a_2, \cdots, a_{t-1}$ 是 $GF(p)$ 上均匀选取的随机数。每个子秘密(或称份额)则是取 n 个不同 x 值对应的函数值。将这 n 个子秘密分别发送给 n 个参与者, 只有其中任意 t 个或者 t 个以上的参与者合作才能恢复秘密数据, 该方案又被称为 (t, n) 门限方案^[13]。

n 是参与者的数目, t 是门限值, p 是一个大素数, 要求 $p > n$, 并且秘密 S 小于 p , 秘密空间与子密钥空间均为有限域 $GF(p)$ 。秘密分发者 D 给 n 个参与者 $p_i (0 < i \leq n)$ 分配子密钥的过程, 如下:

(1) 随机选取一个 $GF(p)$ 上的 $t-1$ 次多项式使得 $f(0) = a_t = S$ 。

(2) 秘密分发者 D 在 $GF(p)$ 选择 n 个互不相同的非零元素 x_1, x_2, \cdots, x_n , 计算 $y_i = f(x_i) (0 < i \leq n)$ 的值。

(3) 将 (x_i, y_i) 分配给 n 个参与者, 秘密 S 不公开, 每个参与者必须对自己所持有的子秘密 (x_i, y_i) 高度保密。

2.2 秘密恢复过程

(t, n) 门限方案在进行秘密恢复时, 需要在 n 个参与者中任选至少 t 个参与者才可以重构多项式恢复出秘密。每个用户的共享看作是二维平面上的一点 (x_i, y_i) , 采用 Lagrange 插值公式构造多项式^[6], 如式(3)所示:

$$f(x) = \sum_{i=1}^t f(x_i) \prod_{j=1, j \neq i}^t \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \bmod q \quad (3)$$

从而可得秘密 $S = f(0)$ 。

然而参与者仅需知道 $f(x)$ 的常数项 $f(0)$ 而无需知道整个多项式 $f(x)$, 所以仅需式(4)就可求出 S , 可表示为:

$$f(0) = \sum_{i=1}^t f(x_i) \prod_{j=1, j \neq i}^t \frac{-x_j}{x_i - x_j} \bmod q \quad (4)$$

3 基于 $GF(2^8)$ 域上的机密文件分解分存与恢复

Shamir 门限方案在进行秘密恢复时, 一个多项式只能恢复出一个秘密, 在面对大规模秘密数据时效率非常低, 而这种新的基于有限域 $GF(2^8)$ 的算法可以快速分享大规模数据的秘密。

3.1 算法概述

机密文件可以是文本文件、图像文件或者音频文件, 将机密文件按字节(8 个二进制位)进行读取, 每 t 个字节为一组, 在每组中按顺序以一个字节的数据($GF(2^8)$ 的元素)作为构建一元 $(t-1)$ 次多项式 $f(x)$ 一项的系数, 若是机密文件的字节总数不能被 t 整除, 要特殊说明以什么方式补充最后一组文本信息, 本课题采取重复前一个字节为补充的方式。

该算法是基于 $GF(2^8)$ 有限域的, 通过构造多项式 $f(x)$ 来确定要分发的信息 (x, y) , 里面所有的运算都是在 $GF(2^8)$ 里面, 此时秘密 S 不是原算法中多项式的常数项, 而是多项式 $f(x)$ 中的所有系数, 不可以公开, 通过拉格朗日插值多项式^[14]来进行秘密 S 的重构。该算法由文件分解分发和重构两个阶段组成。

3.1.1 文件分解分存阶段

(1) 按组构建一元 $(t-1)$ 次多项式 $f(x) = a_1x^{t-1} + a_2x^{t-2} + \cdots + a_{t-1}x + a_t$, x 前面的系数分别是原始文件拆分后每一组中一个字节所对应的 ASCII 值, 同时需要选取 $GF(2^8)$ 上不可约多项式 $m(x)$ 为模多项式, 比如 $m(x) = x^8 + x^4 + x^3 + x + 1$ 。

(2) 根据 (t, n) 门限方案来计算要分发的信息点 (x_i, y_i) , $y_i = f(x_i) (i = 1, 2, \cdots, n)$ 并将 (x_i, y_i) 存入相对应文本文件——第 i 个参与者所持有的

子秘密文件,不妨设子秘密文件名为 X_i .

3.1.2 原始文件数据重构阶段

若要将机密文件进行数据恢复,在 n 个文本文件中任意选 t 个文件其序号相同的数据重构($t-1$)次拉格朗日多项式(5),如下所示:

$$f(x) = \sum_{i=1}^t f(x_i) \prod_{j=1, j \neq i}^t \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \bmod m(x) \quad (5)$$

继而得到 a_1, a_2, \dots, a_t 的信息——原文件中的一组字符.

3.2 数值算例

以“U and Me!”为机密文件的信息来实现拆分和数据恢复,采用(3,5)门限因此每3字节为一组进行拆分,“U and Me!”分成三组“U a”、“nd”、“ME!”,他们的ASCII值构成三个向量分别为[85,32,97],[110,100,32],[77,101,33].在 $GF(2^8)$ 域上构建3个不同的一元二次多项式,“U a”对应的多项式为 $f_1(x) = 85x^2 + 32x + 97$,“nd”对应的多项式为 $f_2(x) = 110x^2 + 100x + 32$,“Me!”对应的多项式为 $f_3(x) = 77x^2 + 101x + 33$.选取不可约多项式为 $m(x) = x^8 + x^4 + x^3 + x + 1$,将 x_i ($1 \leq i \leq 5$) 带入多项式中,计算要分发的信息(x_i, y_i),其中 $y_i = f(x_i)$.下面对 $f_1(x) = (a^6 + a^4 + a^2 + 1)x^2 + (a^5)x + (a^6 + a^5 + 1) \bmod m(x)$ 进行计算,为方便计算不妨令 $x_i = i$,得:

$$\begin{aligned} f_1(x_1) &= (a^6 + a^4 + a^2 + 1) \cdot 1 + a^5 \cdot 1 + \\ &(a^6 + a^5 + 1) \bmod m(x) = a^6 + a^4 + a^2 + 1 + \\ &a^5 + a^6 + a^5 + 1 \bmod m(x) = a^4 + a^2 \bmod (a^8 + \\ &a^4 + a^3 + a + 1) = a^4 + a^2 : = (20)_{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_1(x_2) &= (a^6 + a^4 + a^2 + 1) \cdot a^2 + (a^5) \cdot a + \\ &(a^6 + a^5 + 1) \bmod m(x) = a^8 + a^6 + a^4 + a^2 + \\ &a^6 + a^6 + a^5 + 1 \bmod m(x) = a^8 + a^6 + a^5 + \\ &a^4 + a^2 + 1 \bmod (a^8 + a^4 + a^3 + a + 1) = \\ &a^6 + a^5 + a^3 + a^2 + a : = (110)_{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_1(x_3) &= (a^6 + a^4 + a^2 + 1)(a+1)(a+1) + \\ &a^5(a+1) + (a^6 + a^5 + 1) \bmod m(x) = (a^6 + \\ &a^4 + a^2 + 1)(a^2 + 1) + a^6 + a^5 + a^6 + a^5 + 1 \\ &\bmod m(x) = a^8 + a^6 + a^4 + a^2 + a^6 + a^4 + a^2 + \\ &1 + a^6 + a^5 + a^6 + a^5 + 1 \bmod m(x) = \\ &a^8 \bmod (a^8 + a^4 + a^3 + a + 1) = a^4 + a^3 + \\ &a + 1 : = (27)_{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_1(x_4) &= (a^6 + a^4 + a^2 + 1)a^2 \cdot a^2 + a^5 \cdot a^2 + \\ &(a^6 + a^5 + 1) \bmod m(x) = (a^6 + a^4 + a^2 + 1)a^4 + \\ &a^7 + a^6 + a^5 + 1 \bmod m(x) = a^{10} + a^8 + a^6 + a^4 + \\ &a^7 + a^6 + a^5 + 1 \bmod m(x) = a^{10} + a^8 + a^7 + a^5 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &a^4 + 1 \bmod (a^8 + a^4 + a^3 + a + 1) = a^7 + a^6 + a^2 + \\ &a : = (198)_{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_1(x_5) &= (a^6 + a^4 + a^2 + 1)(a^2 + 1)(a^2 + 1) + \\ &a^5(a^2 + 1) + (a^6 + a^5 + 1) \bmod m(x) = (a^6 + \\ &a^4 + a^2 + 1)(a^4 + 1) + a^7 + a^5 + a^6 + a^5 + 1 \\ &\bmod m(x) = a^{10} + a^8 + a^6 + a^4 + a^6 + a^4 + a^2 + \\ &1 + a^7 + a^5 + a^6 + a^5 + 1 \bmod m(x) = a^{10} + \\ &a^8 + a^7 + a^6 + a^2 \bmod (a^8 + a^4 + a^3 + a + 1) = \\ &a^7 + a^5 + a^4 + a + 1 : = (179)_{10}. \end{aligned}$$

类似的可以计算 $f_2(x_i)$ 以及 $f_3(x_i)$ 得:

$$f_2(x_1) = a^5 + a^3 + a : = (42)_{10}$$

$$f_2(x_2) = a^6 + a^3 + a + 1 : = (75)_{10}$$

$$f_2(x_3) = a^6 + 1 : = (65)_{10}$$

$$f_2(x_4) = a^4 + 1 : = (17)_{10}$$

$$f_2(x_5) = a^4 + a^3 + a + 1 : = (27)_{10}$$

$$f_3(x_1) = a^3 + 1 : = (9)_{10}$$

$$f_3(x_2) = a^7 + a^6 + a^5 + a^2 : = (196)_{10}$$

$$f_3(x_3) = a^7 + a^6 + a^5 + a^3 + a^2 : = (236)_{10}$$

$$f_3(x_4) = a^4 + a : = (18)_{10}$$

$$f_3(x_5) = a^5 + a^4 + a^3 + a : = (58)_{10}$$

进行子秘密的分发,每个参与者的子秘密如下:

第1个参与者所持有的子秘密文件 X_1 为(20,42,9);

第2个参与者所持有的子秘密文件 X_2 为(110,75,196);

第3个参与者所持有的子秘密文件 X_3 为(27,65,236);

第4个参与者所持有的子秘密文件 X_4 为(198,17,18);

第5个参与者所持有的子秘密文件 X_5 为(179,27,58).

根据拉格朗日插值公式

$$f(x) = \sum_{i=1}^t y_i \sum_{j=1, j \neq i}^t \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \bmod m(x) \text{ 可恢复出}$$

本原多项式,需要从每一组中任意选取3个点分别进行重构.

第一组中选取点 $(x_1, y_1), (x_3, y_3), (x_4, y_4)$ 构成,根据拉格朗日插值公式得:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{(a^4 + a^2)(x - a + 1)(x - a^2)}{(1 - a + 1)(1 - a^2)} + \\ &\frac{(a^4 + a^3 + a + 1)(x - 1)(x - a^2)}{(a + 1 - 1)(a + 1 - a^2)} + \\ &\frac{(a^7 + a^6 + a^2 + a)(x - 1)(x - a + 1)}{(a^2 - 1)(a^2 - a + 1)} \bmod m(x) = \\ &\frac{(a^4 + a^2)[x^2 + (a^2 + a + 1)x + (a^3 + a^2)]}{a(1 + a^2)} + \end{aligned}$$

$$\frac{(a^4 + a^3 + a + 1)[x^2 + (a^2 + 1)x + a^2]}{a(a^2 + a + 1)} +$$
$$\frac{(a^7 + a^6 + a^2 + a)[x^2 + ax + (a + 1)]}{(a^2 + 1)(a^2 + a + 1)} \bmod m(x) =$$
$$(a^5 + a^3 + 1)(a^4 + a^2)[x^2 + (a^2 + a + 1)x +$$
$$(a^3 + a^2)] + (a^7 + a^6 + a^5 + a^2 + 1)(a^4 + a^3 +$$
$$a + 1)[x^2 + (a^2 + 1)x + a^2] + (a^7 + a^6 + a^3 +$$
$$a^2)(a^7 + a^6 + a^2 + a)[x^2 + ax + (a + 1)]$$
$$\bmod m(x) = a[x^2 + (a^2 + a + 1)x + (a^3 + a^2)] +$$
$$(a^7 + a^3 + a^2 + a + 1)[x^2 + (a^2 + 1)x + a^2] +$$
$$(a^7 + a^6 + a^4 + a^3)[x^2 + ax + (a + 1)] \bmod m(x) =$$
$$(a^6 + a^4 + a^2 + 1)x^2 + (a^5)x + (a^6 + a^5 + 1)$$

根据此多项式的系数,将二进制多项式恢复成十进制[85,32,97]恢复出来“U a”这三个字节。

同理可得第二组取 $(x_1, y_1), (x_4, y_4), (x_5, y_5)$ 构成的多项式为 $f_2 = (a^6 + a^5 + a^3 + a^2 + a)x^2 + (a^6 + a^5 + a^2)x + a^5$ 根据此多项式的系数,将二进制多项式恢复成十进制[110,100,32]恢复出来“nd”这三个字节。

第三组取 $(x_2, y_2), (x_3, y_3), (x_4, y_4)$ 构成的多项式为 $f_3 = (a^6 + a^3 + a^2 + 1)x^2 + (a^6 + a^5 + a^2 + 1)x + (a^6 + 1)$ 根据此多项式的系数,将二进制多项式恢复成十进制[77,101,33]恢复出来“Me!”这三个字节。就可以得到原来的文本文件中的数据信息“U and Me!”数值算例具体的展示了该算法的步骤,并证明了算法理论的可行性。

3.3 算法分析与仿真

3.3.1 算法分析

算法复杂度可分为度量算法执行时间长短的时间复杂度和度量算法所需存储空间大小的空间复杂度。近年来存储技术快速发展,算法在执行过程中所需要存储空间对算法影响逐渐减小,硬件的发展使得较小的代价就可以获得较大的存储容量。因此在本文提出的算法中主要考虑时间复杂度。

所提出的算法的计算资源主要花费在两个部分:子秘密的生成即在给定点处评估多项式和原始秘密的恢复即求解唯一点-值对的系数。整个过程中 n 表示一个多项式分发的总子秘密数量, t 表示门限值, k 表示机密文件中总秘密多项式的个数。

在子秘密生成的过程中, $f(x) = a_1x^{t-1} + a_2x^{t-2} + \cdots + a_{t-1}x + a_t$ 是一元 $t-1$ 次多项式,在给定点 $x_i (1 \leq i \leq n)$ 求 $f(x_i)$,可以使用霍纳规则^[15]。霍纳规则是采用最少的乘法运算策略,将一元 t 次多项式的求值问题转化为 t 个一次式的算法。求多项式 $f(x)$ 在 x 处的值,该算法规则就是

$f(x_i) = a_t + x_i(a_{t-1} + \cdots + x_i(a_2 + x_i(a_1)) + \cdots)$,即计算 $f(x_i)$ 的值需要花费 $\Theta(nt)$ 。在秘密恢复的过程中,即是从一组 t 个点-值对中 $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \cdots, (x_t, y_t)\}$ 确定 $f(x)$ 的各项系数需要花费 $O(n \log^2 n)$ 。

3.3.2 实验结果及分析

为了更好的显示算法的实际执行时间,验证本文方案的可行性和有效性,因此使用 Microsoft Visual Studio 2013 的发行版本编译环境下,使用 C 语言编程实现算法。实验平台为 Inter(R) Core(TM) i5-5257U CPU、8 GB 内存、64 位 Windows10 操作系统。

本文构造两组方案加以对比:一个是基于 Lagrange 多项式的秘密分享方案——Shamir 的 (t, n) 门限方案,运算在有限域 $GF(257)$ 上。另一个是本文所提出的基于有限域 $GF(2^8)$ 新方案。

实验 1:针对同一个门限值,本文选取 $(3,5)$ 门限的情况下,对大小不同(1 mMB、3 MB、5 MB、7 MB)的文件进行秘密分存和秘密恢复,每一组独立测试分别运行 10 次,比较他们的平均分存时间和恢复时间,结果如图 1 和图 2 所示。

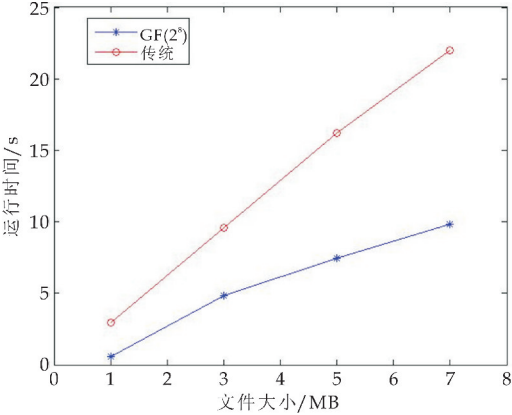


图 1 秘密分发的时间

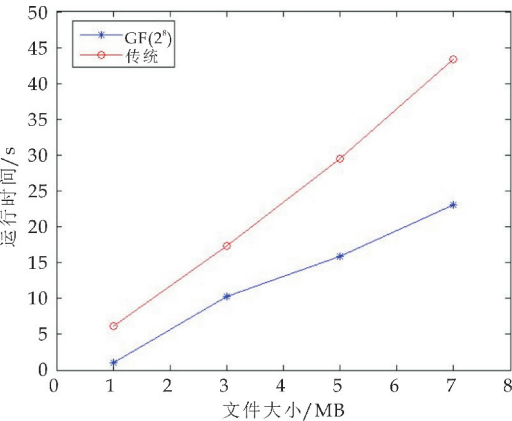


图 2 秘密恢复的时间

实验 2:针对同一份大小的文件(大小为 1.46 MB 的英文版哈利波特与凤凰社),不断的增加参与者的个数,记录进行秘密分存和秘密恢复所花费的时间,结果如图 3 和图 4 所示.

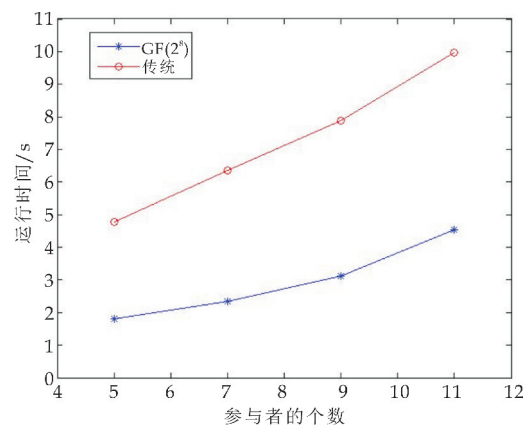


图 3 秘密分发的时间

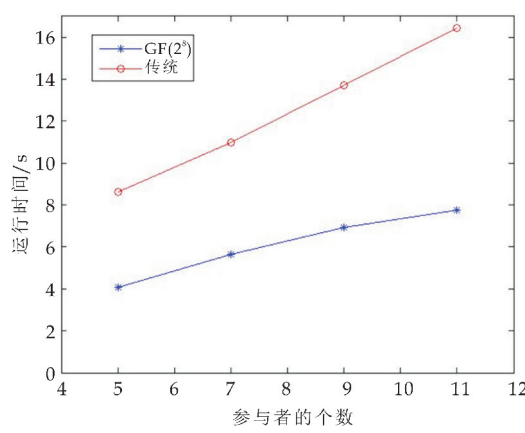


图 4 秘密恢复的时间

通过图 1 和图 2 的对比,可以明显地看出,随着机密文件大小的不断增加,传统的方案的时间涨幅较大.同时随着参与者个数的不断增加,传统的方案分发秘密和恢复密码所需要时间有一个明显的变化,尤其是在秘密恢复阶段,因为传统的方案一次只能恢复出一个秘密,在面对这种情况时间就会增加很多.因此,基于有限域 $GF(2^8)$ 上的新方案比传统基于插值多项式的秘密分享效率更高.通过程序的验证证明该方案是可以实现的,能够高效的实现机密文件的拆分和恢复,在面对大规模数据和较多的参与者个数比传统的方案耗时更少,效率有所提高,同时在一定程度上实现了文件的分布式存取.

3.4 安全性分析

(t,n) 门限方案中,只有不少于 t 份子秘密才能恢复出原始秘密数据;而少于 t 份时无法得到原始秘密数据的任何信息.

对于本课题来说,机密文件以 t 个字节分组构

造一元 $t-1$ 次多项式,然后计算 n 个子秘密并分发给 n 个持有者.因此机密文件大小除以 t 就是需要构造多项式的个数,假设多项式的个数为 k ,那么机密文件分解分存后每个持有者将持有 k 个数据.假设敌手已经得到 $t-1$ 个持有者的全部数据,通过穷举法去猜测剩余持有者的其中一份的 k 个数据.由于本算法是在有限域 $GF(2^8)$ 上,对于每个数据只能在 $\{0,1,2,\dots,254,255\}$ 上猜测.因此敌手正确猜中的概率为 $(1/256)^k$,对于数量级越大的机密文件来说,猜中的概率更小.

4 结论

本文提出了一种新的机密文件(文本、图片、音频)加密拆分和恢复的方案,通过将文件的字节拆分为 t 字节一组来构造不同的多项式,根据构造的多项式来确定要分发的点的信息,基于拉格朗日插值公式可以恢复出原始信息,其中所有的运算都是基于 $GF(2^8)$ 域上.对于很多领域来说 $0\sim 255$ 这 256 个数字也要能组成一个域,但是在有限域 $GF(P)$ 中,小于 256 的最大素数为 251,于是有限域 $GF(2^8)$ 就很好的解决了这个问题,8 刚好是一个字节的比特数.有限域 $GF(2^n)$ 上的基本运算涉及到多项式的模乘运算和求逆运算^[16],因此 $GF(2^8)$ 域比有限域 $GF(P)$ 上的计算量大且具有相对的复杂性和特殊性,对于破解机密文件增加了一定的难度.同时在计算机中的运算为“异或”运算,这种运算效率非常高,实用性更加高.通过数据实例和程序效率的验证,相比传统基于插值多项式的方法,更为一般化,效率有提升,更适合于大规模数据的秘密分存.

参考文献

- [1] 岳 娇. 基于云存储的数据保护研究与应用[D]. 北京:华北电力大学,2016.
- [2] 杨 猛. 数据加密技术在计算机网络安全中的应用研究[J]. 数字技术与应用,2015(4):172,174.
- [3] 顾 剑. 一种数据安全存放的算法[J]. 海南大学学报(自然科学版),2001,19(3):229-232.
- [4] 冯登国,张 敏,李 昊. 大数据安全与隐私保护[J]. 计算机学报,2014,37(1):246-258.
- [5] Shamir A. How to share a secret[J]. Communications of the ACM,1979,22(11): 612-613.
- [6] 刘蓬涛,李大兴. 基于 Lagrange 插值多项式的门限方案的实现[J]. 计算机工程与应用,2005(36):117-119.
- [7] 荣辉桂,莫进侠,常炳国,等. 基于 Shamir 秘密共享的密钥分发与恢复算法[J]. 通信学报,2015,36(3):64-73.
- [8] 李大伟,杨 庚. 基于单向散列链的可更新 (t,n) 门限秘密

共享方案[J]. 通信学报, 2010, 31(7): 128-135.

[9] 袁琦钊, 蔡红亮, 张景中, 等. 只需异或运算的秘密分享方案[J]. 计算机应用, 2015, 35(7): 1 877-1 881, 1 902.

[10] Kurihara J, Kiyomoto S, Fukushima K, et al. A new (k, n) -threshold secret sharing scheme and its extension [C]//Proceedings of the 11th International Conference on Information Security, LNCS 5222. Berlin: Springer, 2008: 455-470.

[11] 王张宜, 杨 敏, 杜瑞颖, 等. 密码编码学与网络安全 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2012: 94-95.

[12] 刘海峰, 卢开毅, 梁星亮. GF(2~8)上高矩阵为密钥矩阵的 Hill 加密衍生算法[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2018, 40(11): 41-47.

[13] 彭 杰. (t, n) 门限秘密共享方案研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2018.

[14] 马昌凤, 林伟川. 现代数值计算方法[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 63-67.

[15] Shu Fen Tu, Ching Sheng Hsu. Protecting secret documents via a sharing and hiding scheme[J]. Information Sciences, 2014, 279: 52-59.

[16] 赖忠喜, 陶东娅, 张占军. GF(2~n)域椭圆曲线密码体制中快速标量乘算法的研究[J]. 计算机应用与软件, 2014, 31(8): 324-326, 329.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 146 页)

参考文献

[1] Wei-hua Hui, Fu-ting Bao, Xiang-geng Wei, et al. Ablation performance of a 4D-braided C/C composite in a parameter-variable channel of a Laval nozzle in a solid rocket motor[J]. New Carbon Materials, 2017, 32: 365-373.

[2] Chunguang Wang, Min Tang, Weikai Liu, et al. Study on microstructure characteristics of axially braided carbon/carbon composites based on SEM and micro-CT[J]. Materials, 2020, 13: 1-15.

[3] 高 波, 唐 敏, 杨月城, 等. 4D 轴编 C/C 复合材料力学性能实验研究[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 245-251.

[4] 单忠德, 康怀镨, 臧 勇, 等. 三维织造层间增强的纤维棒复合材料细观结构模型及力学性能有限元模拟[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 138-149.

[5] Huancheng Tan, Xiong Huang, Lulu Liu, et al. Dynamic compressive behavior of four-step three-dimensional braided composites along three directions [J]. International Journal of Impact Engineering, 2019, 134: 103 366.

[6] N Castaneda, B Wisner, J Cuadra, et al. Investigation of the Z-binder role in progressive damage of 3D woven composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017 (98): 76-89.

[7] Robert Gerlach, Clive R Siviour, Jens Wiegand, et al. In-plane and through-thickness properties, failure modes, damage and delamination in 3D woven carbon fibre composites subjected to impact loading[J]. Composites Science and Technology, 2011, 72(3): 397-411.

[8] Zixing Lu, Biao Xia, Zhenyu Yang. Investigation on the tensile properties of three-dimensional full five-directional braided composites[J]. Computational Materials Science, 2013, 77: 445-455.

[9] 张 盼. 三维针刺 C/C 复合材料的微结构建模及力学性能预测[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.

[10] Shuo Yan, Junjie Zhang, Baozhong Sun, et al. In situ measurement of strains at different locations in 3D brai-

ded composites with FBG sensors[J]. Composite Structures, 2019, 230: 111 527.

[11] Haoyuan Dang, Zhenqiang Zhao, Peng Liu, et al. A new analytical method for progressive failure analysis of two-dimensional triaxially braided composites[J]. Composites Science and Technology, 2020, 186: 107 936.

[12] Wenfeng Hao, Zhen Huang, Lu Zhang, et al. Study on the torsion behavior of 3D braided composite shafts [J]. Composite Structures, 2019, 229: 111 384.

[13] 唐 敏, 高 波, 杨月城, 等. 基于均匀化方法的轴编 C/C 复合材料性能预测[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(1): 109-112.

[14] 朱昭君, 强洪夫. 基于均匀化方法的 4D 轴编 C/C 复合材料的细观力学性能预测[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 92-96.

[15] Zhang Weihong, Wang Fengwen, Dai Gaoming. Topology optimal design of material microstructures using strain energy-based method[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2007, 20: 320-326.

[16] Mahmood M Shokrieh, Mohammad S Mazloomi. A new analytical model for calculation of stiffness of three-dimensional four-directional braided composites[J]. Composite Structure, 2012, 94(3): 1 005-1 015.

[17] L Li, M H Aliabadi. Elastic property prediction and damage mechanics analysis of 3D braided composite[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2019, 104: 102 338.

[18] Wei Li, Guodong Fang, Weijie Li, et al. Role of mesoscopic features on thermochemical ablative behavior of 3D C/C braided composites[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 144: 118 602.

[19] Wang Chunguang, Xu Guiyang. The analytical method to compute the strain on the soft PSD in double-pulse SRM [J]. International Journal of Aerospace Engineering, 2019, 2019: 1-7.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0159-07

基于注意力机制的卷积神经网络人脸表情识别

亢 洁, 李思禹

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:现有的卷积神经网络规模越来越大,导致参数量过大,结构不够轻量,并且现有的网络难以识别人脸表情的细微变化,不能对人脸表情特征进行精确提取,表情识别性能有待提高.针对以上问题,提出了一种基于注意力机制的卷积神经网络表情识别方法.该方法设计了一种新的网络结构,网络在卷积层的基础上增加了残差恒等块,同时引入注意力模块(Spatial Group-wise Enhance module,SGE),有效缓解了网络的过拟合现象,丰富了人脸表情特征学习,并利用全局特征和局部特征的相似性来指导语义特征的空间分布,使每个特征组自主增强人脸表情的特征学习.该网络结构较为轻量,参数量较少.在 RAF-DB 和 CK+数据集上的实验结果表明,该方法有效改善了人脸表情识别的性能.

关键词:卷积神经网络;人脸表情识别;注意力机制;残差恒等块
中图分类号:TP391.41 **文献标志码:**A

Facial expression recognition based on attention mechanism of convolutional neural network

KANG Jie, LI Si-yu

(School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The scale of existing convolutional neural networks is getting larger and larger, resulting in too large parameters and insufficient lightweight structure, and it is difficult for existing networks to recognize subtle changes in facial expressions, so it is impossible to extract facial expression features accurately. The performance of facial expression recognition needs to be improved. In view of the above problems, a convolutional neural network expression recognition method based on the attention mechanism is proposed. A new network structure is designed in this method. The network adds residual identity blocks on the basis of the convolution layer. At the same time, the attention module Spatial Group-wise Enhance module (SGE) is introduced. The method effectively alleviates the overfitting of the network, enriches facial expression feature learning, and uses the similarity of global and local features to guide the spatial distribution of semantic features, so that each feature group can enhance the feature learning of facial expression independently. The network structure is relatively lightweight and the number of parameters is small. The experimental results on the RAF-DB and CK+ datasets show that the proposed method can effectively improve the performance of facial expression recognition.

* 收稿日期:2020-01-13
基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2016SF-410);西安市科技计划项目(2019216514GXRC001CG002-GXYD1.7);国家留学基金项目(201708615011)
作者简介:亢洁(1973—),女,陕西潼关人,副教授,博士,研究方向:数字图像处理、模式识别

Key words: convolutional neural network; facial expression recognition; attention mechanism; residual identity block

0 引言

人类能够通过表达和识别情感来沟通内心状态,而人脸表情是传达这种信息的主要方式. 传统上,科学家们认为,人类具有内部机制,其中包括少量可衡量和客观的情绪反应,如高兴、生气、惊讶、害怕、厌恶和悲伤等. 人脸表情识别作为情感计算研究的一个重要方向,对于数字娱乐、客户服务、驾驶员监控、情感机器人等应用来说是至关重要的^[1]. 因此,人脸表情识别成为近年来一个研究热点.

如何提取人脸表情特征是人脸表情识别中最重要的步骤. 在传统的人脸表情识别方法中,特征提取会直接影响到后期分类器的训练. 常用的特征提取方法有基于局部纹理的方法,如 Gabor^[2], LBP^[3]等;基于梯度特征的方法,如 HOG^[4], SIFT^[5]等;基于模板的方法,如 ASM^[6], AMM^[7]等. 虽然传统方法取得了一定的成果,但是它的不足在于表情特征由手动提取,易受干扰,且不稳定.

近年来,卷积神经网络(Convolution Neural Network, CNN)在计算机视觉研究中得到了广泛的应用,并在人脸表情识别任务中得到了很好效果. CNN 的主要优点是网络的输入为原始的图像,避免了前期复杂的预处理. 2012 年 Alex Krizhevsky 等^[8]提出了 AlexNet,被证明有很好的分类性能,之后也被广泛应用于人脸表情识别. 随着深度学习的发展,相继涌现出性能更好,规模更大的网络,如 VGG-Net^[9]、GoogLeNet^[10]、ResNet^[11]、DenseNet^[12]等. 但是卷积神经网络仍然存在着一些不容忽视的问题. 现有的网络规模越来越大,导致参数量过大,结构不够轻量. 另外,现有的网络难以识别人脸表情的细微变化,并不能对人脸表情特征进行精确提取,表情识别性能有待提高.

本文提出了一种基于注意力机制的卷积神经网络人脸表情识别方法,该方法设计了一种新的网络结构,加入了残差恒等块,另外还引入了一种注意力模块(SGE)^[13],增加了网络连接的复杂性,显著改善了组内不同语义子特征的空间分布,增强了人脸表情的特征学习,提高了表情识别性能,整体结构较为轻量. 通过在数据集 RAF-DB^[14]和 CK+^[15]上的实验表明,本文的方法对人脸表情识别任务有较好的效果.

1 本文方法

1.1 注意力机制

在特征提取的研究中,越来越多的研究人员将视觉注意力机制引入网络. 视觉注意力机制是人类视觉所特有的大脑信号处理机制. 人类视觉通过快速扫描全局图像,获得需要重点关注的目标区域,也就是一般所说的注意力焦点,而后对这一区域投入更多注意力资源,以获取更多所需要关注目标的细节信息,而抑制其它无用信息^[16].

人脸表情特征提取是人脸表情识别的关键问题,将注意力机制引入卷积神经网络对人脸表情特征的精确提取有一定程度的帮助. 卷积神经网络通过收集语义子特征的层次结构和不同部分来生成复杂对象的特征表示. 这些子特征通常以分组的形式分布在每一层的特征向量中. 本文网络在每个卷积层之后引入了注意力模块 SGE,该模块为每个特征组中的每个空间位置生成一个注意因子,以此来调整每个子特征的重要性,从而使每个单独的特征组能够自主增强其学习表达. 在该模块中,每个组内的子特征都是并行处理的. SGE 的结构如图 1 所示.

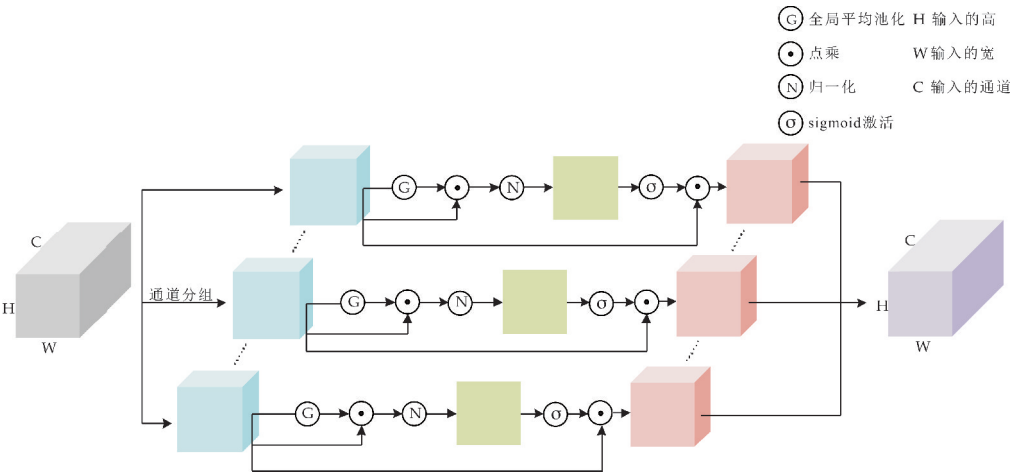


图 1 SGE 模块结构图

SGE 模块的操作步骤如下:

Step1 把一个 C 通道, $H \times W$ 的卷积特征沿通道数划分为 G 组, 对每个组单独进行注意操作. 假设在一个特征组的每个空间位置都存在一个特征 $\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i \in \mathbf{P}_C^c, 1 \leq i \leq m$, 将此原始特征组表示为 $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}_1 \cdots \mathbf{x}_m\}, m = H \times W$;

Step2 将组内原始特征进行全局平均池化:

$$\mathbf{g} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \mathbf{x}_i \quad (1)$$

式(1)中: \mathbf{g} 为组内全局平均池化后的特征;

Step3 将组内的全局特征与原始特征进行点积操作, 得到每个特征对应的系数 c_i :

$$c_i = \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}_i \quad (2)$$

Step4 对 c_i 进行归一化, 得到 \hat{c}_i :

$$\hat{c}_i = \frac{c_i - \mu_c}{\sigma_c + \epsilon} \quad (3)$$

$$\mu_c = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m c_j \quad (4)$$

$$\sigma_c^2 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (c_j - \mu_c)^2 \quad (5)$$

式(3)、(4)、(5)中: μ_c 是 c 的均值, σ_c 是 c 的标准差, ϵ 是一个常数.

Step5 引入一对参数 γ 和 β , 缩放并移动归一化值:

$$\alpha_i = \gamma \hat{c}_i + \beta \quad (6)$$

Step6 对移动并缩放后的归一化值 α_i 进行 Sigmoid 激活;

Step7 将原始特征与激活后的 α_i 进行点积, 得到增强的特征向量 $\hat{\mathbf{x}}_i$:

$$\hat{\mathbf{x}}_i = \mathbf{x}_i \cdot \sigma(\alpha_i) \quad (7)$$

将增强后的特征组表示为: $\hat{\mathbf{X}} = \{\hat{\mathbf{x}}_1 \cdots \hat{\mathbf{x}}_m\}, \hat{\mathbf{x}}_i \in \mathbf{P}_C^c, m = H \times W$.

SGE 模块十分轻量, 只引入了 γ 和 β 这一对参数, 在单个 SGE 模块中, 这一对参数的个数与分组数 G 相同, 数量级很小, 与整个网络的参数相比, 可以忽略不计. 因此, 该模块本质上几乎不需要额外的参数和计算.

1.2 基于注意力机制的卷积神经网络人脸表情识别

1.2.1 卷积层

卷积层的作用是提取输入数据的特征, 第一层卷积层一般只会提取较为低级的特征, 随着卷积层数量的增加, 提取的特征会越来越复杂. 拥有多个

卷积层的神经网络能够在迭代中提取更加精确的特征. 卷积核作为卷积层较为重要的一个参数对卷积层的工作有着较为直观的影响. 每个卷积核与特征图的局部区域相连接, 不同尺寸的卷积核对应不同的感受野, 卷积核的尺寸越大, 包含的参数越多. 卷积运算公式如式(8)所示:

$$\mathbf{y}_{mn} = f\left(\sum_{j=0}^{J-1} \sum_{i=0}^{I-1} x_{m+i, n+j} w_{ij} + b\right), \quad (0 \leq m \leq M, 0 \leq n \leq N) \quad (8)$$

式(8)中: w 是大小为 $J \times I$ 的卷积核, b 为偏置, f 表示激活函数, \mathbf{x} 是输入, \mathbf{y} 是输出, \mathbf{x} 和 \mathbf{y} 的尺寸大小均为 $M \times N$.

本文网络共有九个卷积层, 每个卷积层的卷积核大小为 $5 * 5$, 步长为 1, 通道数分别为 64、64、64、128、128、128、64、64、64, 为保证输出不变, 将边缘扩充设置为 1.

1.2.2 池化层

池化层是一种非线性的降采样方法, 主要是对输入的特征图进行压缩, 对应的输出特征图尺寸会有明显的减小. 池化过程中没有要学习的参数, 在一定程度上能控制过拟合问题. 常见的池化方式有最大池化和平均池化两种. 最大池化计算目标区域的最大值作为整个区域的输出特征, 平均池化计算目标区域的平均值作为整个区域的输出特征.

本文网络共有六个池化层, 均采用最大池化. 最大池化的定义如式(9)所示:

$$\mathbf{G}_i = \max(\mathbf{G}_{i-1}) \quad (9)$$

式(9)中: \mathbf{G}_i 为下采样层. 该网络将池化层放在第 1、3、4、6、7、9 个 SGE 模块之后, 将窗口大小设置为 3, 步长设置为 2, 用以减小图像的尺寸后进入下一个特征提取环节.

1.2.3 激活函数

激活函数为神经网络加入了非线性因素, 使网络具有非线性映射能力, 增加了网络的表达能力.

ReLU(Rectified Linear Unit)^[17] 是一种常用的激活函数, 表达式如式(10)所示:

$$\text{ReLU}(x) = \begin{cases} x, & x > 0 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases} \quad (10)$$

本文网络采用的激活函数为 ELU(Exponential Linear Unit)^[18], 它是 ReLU 的一个变种, 其表达式如式(11)所示:

$$\text{ELU}(x)=\begin{cases}x, & x>0 \\ \alpha(\exp(x)-1), & x\leqslant 0\end{cases}\quad(11)$$

式(11)中: α 是一个常数,用来控制 ELU 的饱和值.

1.2.4 全连接层

全连接层通常位于卷积神经网络的末尾,该层将网络学习到的特征图变换为一个固定维数的列向量,便于后续实现图像的分类和识别.全连接层的个数可以根据实际需求调整,参数量相对较大.

本文网络的第一个全连接层输出 64 维的特征向量,该向量作为人脸表情的特征向量,最后一个全连接层是一个 Softmax 分类层,输出七类表情标签的预测值.

1.2.5 网络模型结构

本文提出了一种基于注意力机制的卷积神经网络人脸表情识别方法.该方法设计了一种新的网络结构,并加入了残差恒等块,使网络连接中增加了恒等映射,进一步丰富了特征学习,同时与注意力模块相结合,保证了细微和关键表情特征的提取.网络结构如图 2 所示.

本文网络的输入为经过预处理的人脸图像,其尺寸为 56×56 .网络主要由九个卷积层、六个最大池化层和两个全连接层组成.网络的第一层为卷积层,每一个卷积层后都加入了批量归一化(Batch Normalization,BN)^[19],激活函数 ELU 和注意力 SGE 模块.在第 1、3、4、6、7、9 个 SGE 模块之后使用最大池化层.随后是一个输出为 64 维的全连接层和一个 Softmax 分类器,最后输出七类表情标签的预测值.

另外,为了避免网络产生过拟合现象,本文网络在卷积层的连接中使用了三个残差恒等块,使网络连接中增加了恒等映射,更加丰富了特征学习.本文网络所采用的残差恒等块结构如图 3 所示.

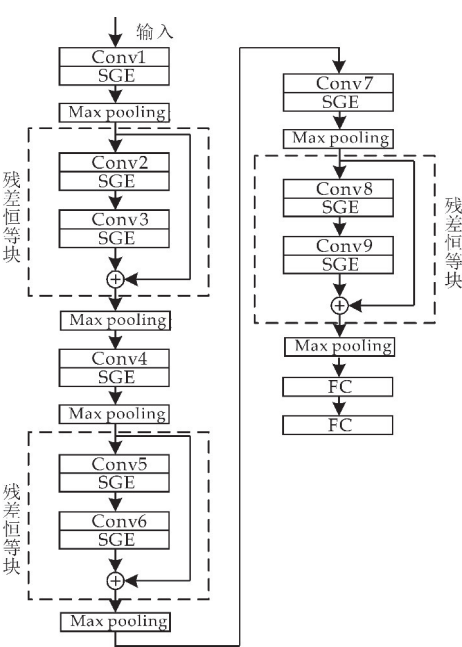


图 2 基于注意力机制的卷积神经网络结构图

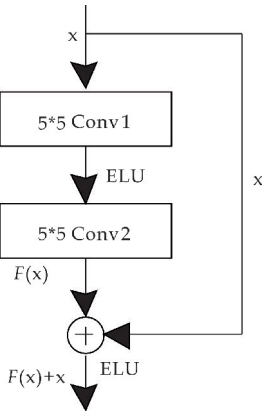


图 3 残差恒等块结构图

残差恒等块主要是在网络结构中增加了一个恒等映射 \mathbf{x} ,经过卷积层运算后输出 $F(\mathbf{x})$,激活函数采用 ELU.假设用 $H(\mathbf{x})$ 表示期望的网络层映射, \mathbf{x} 表示残差恒等块的输入,则

$$H(\mathbf{x})=\mathbf{x}+F(\mathbf{x})\quad(12)$$

本文网络每层的参数量如表 1 所示.

表 1 本文网络结构及参数表

Layer	Layers Type	Patch Size	Stride	Output (Width * Height * Channel)	Params
1	Conv1	5 * 5	1	56 * 56 * 64	4 864
2	SGE	Null	Null	56 * 56 * 64	128
3	Max pooling	3 * 3	2	28 * 28 * 64	0
4	Conv2	5 * 5	1	28 * 28 * 64	102 464
5	SGE	Null	Null	28 * 28 * 64	128
6	Conv3	5 * 5	1	28 * 28 * 64	102 464
7	SGE	Null	Null	28 * 28 * 64	128
8	Max pooling	3 * 3	2	14 * 14 * 64	0
9	Conv4	5 * 5	1	14 * 14 * 128	204 928

续表 1

Layer	Layers Type	Patch Size	Stride	Output (Width * Height * Channel)	Params
10	SGE	Null	Null	14 * 14 * 128	256
11	Max pooling	3 * 3	2	7 * 7 * 128	0
12	Conv5	5 * 5	1	7 * 7 * 128	409 728
13	SGE	Null	Null	7 * 7 * 128	256
14	Con6	5 * 5	1	7 * 7 * 128	409 728
15	SGE	Null	Null	7 * 7 * 128	256
16	Max pooling	3 * 3	2	4 * 4 * 128	0
17	Conv7	5 * 5	1	4 * 4 * 64	204 864
18	SGE	Null	Null	4 * 4 * 64	128
19	Max pooling	3 * 3	2	2 * 2 * 64	0
20	Conv8	5 * 5	1	2 * 2 * 64	102 464
21	SGE	Null	Null	2 * 2 * 64	128
22	Conv9	5 * 5	1	2 * 2 * 64	102 464
23	SGE	Null	Null	2 * 2 * 64	128
24	Max pooling	3 * 3	2	1 * 1 * 64	0
25	FC	Null	Null	1 * 1 * 64	4 160
26	FC	Null	Null	1 * 1 * 7	455

2 实验结果与分析

2.1 数据集及数据预处理

本文采用的数据集为 RAF-DB 和 CK+。

RAF-DB 是一个大规模的人脸表情数据库,包括 29 672 张自然环境下的图片,它有两个不同的表情子集,分别是包含 7 类基本表情的子集和包含 11 类复合表情的子集. 本文采用该数据集的 7 类基本表情子集来进行训练,一共有 15 339 张图片. 这 7 类表情分别为:生气、厌恶、害怕、高兴、悲伤、惊讶、正常. 本文在实验之前将原始数据进行了裁剪,突出人脸区域,减少无关区域的影响. 该数据集不同样本数量之间的差异很大,例如数据量最少的害怕类为 355 张,而高兴这一类表情的数据量高达 5 957 张. 因此,本文实验将裁剪过后的数据进行均衡化处理,对高兴和正常的表情数据进行欠采样处理,对生气、厌恶和害怕的表情数据进行过采样处理. 过采样处理中包括对图像的水平翻转和旋转,旋转包括对原始图像和水平翻转后的图像分别进行-12°、-8°、-4°、4°、8°、12°、16°的旋转,经历这些操作后,得到均衡过后的数据集,此时数据集中各类表情数据的数量达到了一个相对平衡的状态. RAF-DB 数据集经过预处理之后的样例如图 4 所示.

CK+是一个用于人脸表情识别的权威数据集,包含 123 名受试者的 593 个视频序列,这些序列的持续时间从 10 帧到 60 帧不等,显示了从中性面部表情到峰值表情的转变. 在这些视频序列中,有 309 段表情序列被标记为基于面部动作编码系统的六种基本表情标签,分别为生气、厌恶、害怕、

高兴、悲伤和惊讶. 本文实验从 309 段表情序列中抽取第一帧(正常表情)和最后三帧组成具有 7 种基本表情的数据集,总计 1236 张表情图片. 由于表情数据量过小,并且各类表情数据之间差异较大,本文在实验之前将此数据集进行均衡并增强处理,处理方法与上述数据集 RAF-DB 的处理方法相同. 经过处理后,数据被扩展 10 倍,总数为 12 360,并且达到了平衡.

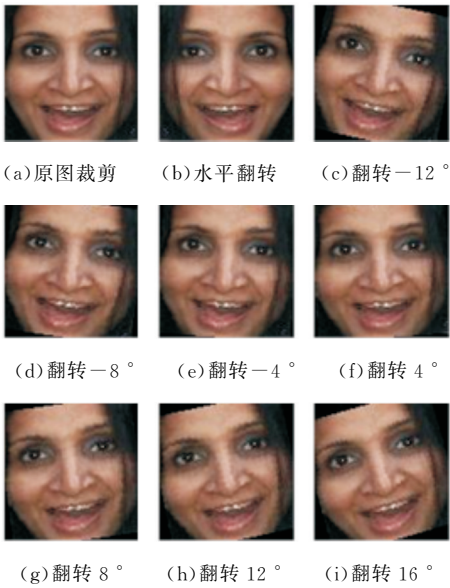


图 4 RAF-DB 数据集预处理样例

2.2 实验环境及训练策略

本文的所有实验中,均采用上述均衡和增强过后的数据集,并统一将数据集的图片缩放到 56 * 56 像素大小作为网络的输入,数据批量大小为 128,采用动量梯度下降法,动量设置为 0.9,学习率为 0.009,权值衰减系数为 0.000 1.

本文硬件实验平台的 CPU 为 Intel(R) Core (TM) i7-8700, 内存为 16G, GPU 为 11GB 的 NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti. 软件框架选择 Tensorflow, 编程语言为 Python, 版本为 3. 6. 5.

2. 3 实验对比与分析

2. 3. 1 通道分组数 G 对比实验

本文研究了注意力 SGE 模块中通道分组数 G 对网络性能的影响. 在 SGE 模块中, 分组数 G 控制不同语义子特征的数目. 由于通道数是确定的, 因此可以推断, 分组过多或过少都会影响特征提取的效果, 此时的分组数 G 一定有一个相对合理的值进行对网络的优化. 本文将 G 分别设置为 2, 4, 8, 16, 32, 64 并在 RAF-DB 和 CK+ 两个数据集上分别进行对比实验, 实验结果如图 5 和图 6 所示.

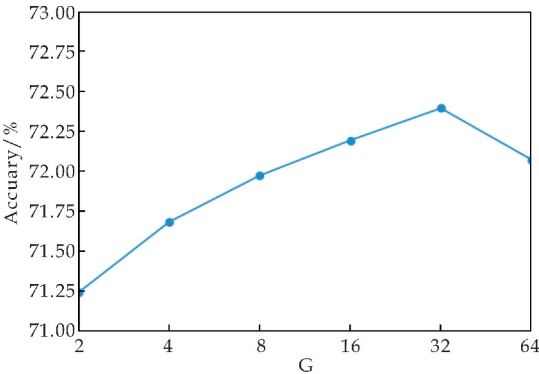


图 5 RAF-DB 表情识别正确率

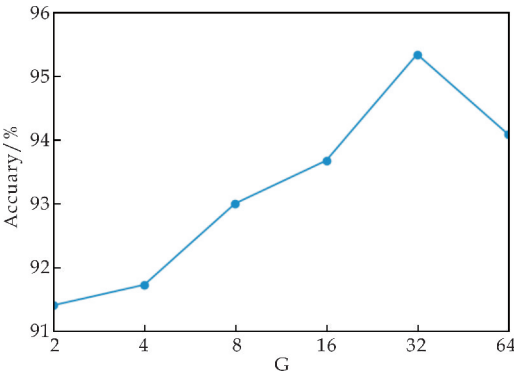


图 6 CK+ 表情识别正确率

通过对比发现, 随着分组数 G 的增加, 表情识别的正确率先增大后减小, 当 G=32 时, 在数据集 RAF-DB 上的正确率可达 72. 39%, 在数据集 CK+ 上的正确率可达 95. 33%, 此时网络的性能在两个数据集上均呈现出最好的效果. 因为过少的分组会限制语义特征的多样性, 而过多的分组会使组内子特征维数减少, 进而弱化每个语义子特征的表达, 所以在本文实验中, 当 G=32 时能最好地表达并平衡每个语义特征, 最终提高人脸表情识别的性能. 因此, 在本文后续的所有实验中, 将 G 设置

为 32.

2. 3. 2 不同方法对比实验

在数据集 RAF-DB 和 CK+ 上, 通过表情识别正确率和网络参数量这两个指标将本文方法与 AlexNet 网络、VGG16 网络、ResNet34 网络和 GoingDeep 网络^[20]进行了实验对比, 实验结果如表 2 所示.

从表 2 可以看出, 本文方法在两种数据集上的正确率均有明显提升. 在数据集 RAF-DB 的表情识别中, GoingDeep 网络的识别正确率最低, AlexNet 网络、VGG16 网络和 ResNet34 网络的识别正确率突破了 60%, 均高于 GoingDeep 网络, ResNet34 网络的识别正确率在其三者中相对较高. 本文网络的识别正确率突破了 70%, 可以在 GoingDeep 网络识别正确率的基础上提升 12. 62%, 在 ResNet34 网络识别正确率的基础上提高 4. 89%, 识别正确率达到 72. 39%. 在数据集 CK+ 的表情识别中, GoingDeep 网络的识别正确率最低, 其次为 AlexNet 网络, VGG16 网络和 ResNet34 网络的识别正确率突破了 90%, ResNet34 网络的识别正确率在两者中相对较高. 本文网络可以在 GoingDeep 网络正确率的基础上提升 9. 31%, 在 ResNet34 网络正确率的基础上提高 3. 12%, 识别正确率达到 95. 33%. 以上数据充分说明了本文网络明显增强了人脸表情的特征学习, 体现了本文网络识别性能的优越性.

另外, 从表 2 还明显可以看到, 在经典网络中, VGG16 网络的参数量最大, 可达 138M, 参数量偏小的 ResNet34 网络的参数量也能达到 23M, 而本文网络的参数量相比上述网络有明显的下降, 其数值为 VGG16 网络参数量的 1/83, 为 ResNet34 网络参数量的 1/14. 实验结果说明本文方法在一定程度上解决了现阶段网络规模大且参数量多的问题, 并且能更加有效提取人脸表情特征, 提升人脸表情识别任务的性能.

表 2 不同网络实验对比

Methods	RAF-DB	CK+	Params
	Accuracy/%	Accuracy/%	
AlexNet	63. 78	88. 71	62385351
VGG16	67. 06	91. 10	138364551
ResNet34	67. 50	92. 21	23243655
GoingDeep	59. 77	86. 02	27490375
Ours	72. 39	95. 33	1650119

为了更加明确地展示本文网络在人脸表情识别任务中的表现, 本文提供了数据集 RAF-DB 和数据集 CK+ 的混淆矩阵, 如图 7 和图 8 所示. 其中, 纵标签栏为真实表情标签, 横标签栏为预测表情标签.

从混淆矩阵中可以看出,本文网络对高兴的表情识别率最好,其次是惊讶,在生气、害怕、正常、悲伤等表情的分类中并没有达到很优越的效果.因为高兴和惊讶两种表情相对于其他表情具有更加明显的特征.大多高兴表情中的明显特征为嘴巴微张,嘴角翘起,眼睑收缩等,大多惊讶表情中的明显特征为眼睛大睁,嘴巴大张等.而生气、害怕、悲伤和正常表情的特征均有较为相似的特征,从而增大了识别的难度.

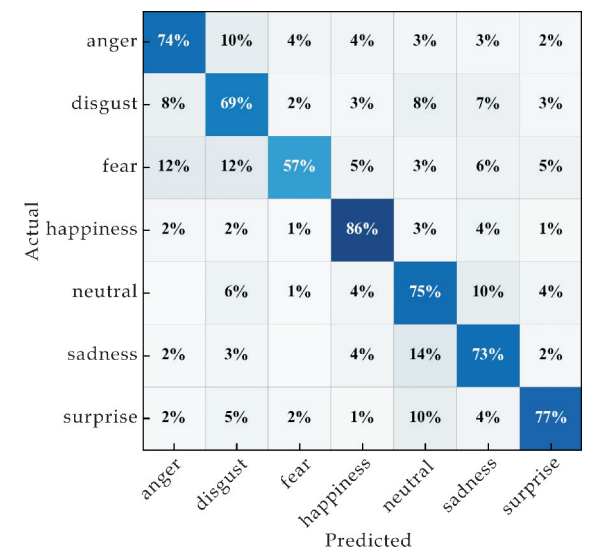


图 7 RAF-DB 混淆矩阵

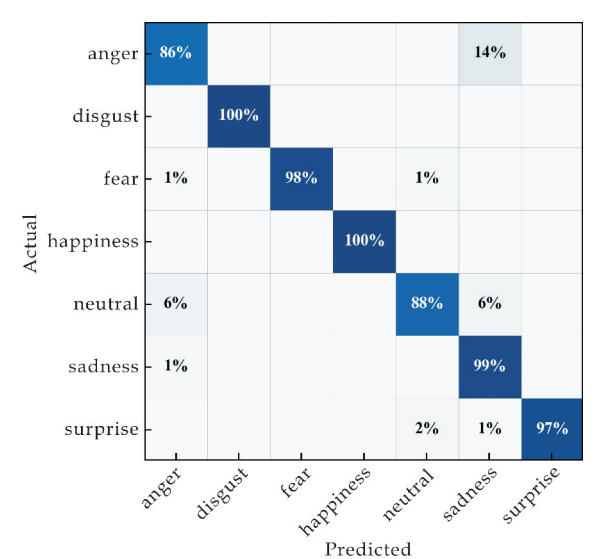


图 8 CK+ 混淆矩阵

3 结论

本文提出了一种基于注意力机制和卷积神经网络的表情识别方法.该方法在卷积层的基础上增加了残差恒等块,并引入SGE模块,有效缓解了网络的过拟合现象,丰富了人脸表情特征学习,利用全局特征和局部特征的相似性来指导语义特征的

空间分布,使每个特征组自主增强人脸表情的特征学习.本文网络结构较为轻量,参数量较少.在RAF-DB和CK+数据集上的实验结果表明,本文方法有效改善了人脸表情识别的性能.

参考文献

[1] 李旻择,李小霞,王学渊,等.基于多尺度核特征卷积神经网络的实时人脸表情识别[J].计算机应用,2019,39(9):2 568-2 574.

[2] Bartlett M S, Littlewort G, Frank M, et al. Recognizing facial expression: machine learning and application to spontaneous behavior[C]//Computer Vision and Pattern Recognition(CVPR05). Los Alamitos: IEEE, 2005: 568-573.

[3] Zhao G, Pietikäinen M. Dynamic texture recognition using local binary patterns with an application to facial expressions[J]. Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 2007, 29(6): 915-928.

[4] Zhang S, Gong J, Chen D, et al. Sparsity-motivated multi-scale histograms of oriented gradients feature for SRC[C]//2017 IEEE International Conference on Unmanned Systems(ICUS). Beijing: IEEE, 2017: 389-393.

[5] Berretti S, Del Bimbo A, Pala P, et al. A set of selected SIFT features for 3D facial expression recognition[C]//2010 20th International Conference on Pattern Recognition. Istanbul, Turkey: IEEE, 2010: 4 125-4 128.

[6] 梁雪梅.基于增量学习和ASM的人脸表情分析与识别[J].计算机应用与软件,2014,31(3):171-174.

[7] Cootes T F, Edwards G J, Taylor C J. Active appearance models[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 1998, 23(6): 681-685.

[8] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G. Imagenet classification with deep convolutional neural networks[C]//Advances in Neural Information Processing Systems. Lake Tahoe, Nevada: Curran Associates Inc, 2012: 1 097-1 105.

[9] Chen X, Ma H, Wan J, et al. Multi-view 3d object detection network for autonomous driving[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Hawaii: IEEE, 2017: 1 907-1 915.

[10] Szegedy C, Liu W, Jia Y, et al. Going deeper with convolutions[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Boston, MA: IEEE, 2015: 1-9.

[11] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition. Washington, DC: IEEE, 2016: 770-778.

[12] Huang G, Liu Z, Van Der Maaten L, et al. Densely connected convolutional networks[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Hawaii: IEEE, 2017: 4 700-4 708.

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0166-06

一种轻量级的多层 Web 应用架构研究及使用

梁 弼¹, 张紫桂², 熊 伦¹

(1. 四川文理学院 智能制造学院, 四川 达州 635000; 2. 绍兴文理学院 土木工程学院, 浙江 绍兴 312000)

摘 要:针对使用经典 J2EE 三层架构来开发 Web 应用系统存在整合难、周期长,以及后期扩展难、维护差等问题,本文恰当融合三层架构和 MVC 模式,提出了一种以 Spring 框架为基础的轻量级多层 Web 应用架构——PCBADM 架构. 该多层架构由表现层、控制层、业务逻辑层、数据访问层、数据层和域模型层组成,并通过 Spring IoC/DI、Spring MVC 和 Spring JDBC 等技术加以实现,最后将其应用于红色遗址保护系统等典型案例中. 实践证明,所构建的 PCBADM 架构是正确可行的,并能有效提高 Web 应用系统的开发效率.

关键词:轻量级; PCBADM 架构; Spring 框架; Web 应用系统; 开发效率

中图分类号:TP311 **文献标志码:**A

Research and use of a lightweight multi-layer Web application architecture

LIANG Bi¹, ZHANG Zi-gui², XIONG Lun¹

(1. School of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China; 2. School of Civil Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Many problems occurred in the current development of Web application systems using the classic J2EE three-layer architecture, such as difficult integration, long development cycle, difficult expansion, and poor maintenance. Aiming at these problems, this paper appropriately integrates three-layer architecture and MVC mode, and proposes a lightweight multi-layer Web application architecture (i. e. PCBADM architecture) based on Spring framework. The multi-layer architecture is composed of the presentation layer, the control layer, the business logic layer, the data access layer, the data layer and the domain model layer, and is realized by Spring IoC/DI, Spring MVC, Spring JDBC and other technologies. At last, the architecture is applied to typical cases such as the red relic protection system. The practice has proved the constructed PCBADM architecture is correct and feasible, and can effectively improve the development efficiency of Web application systems.

Key words: lightweight; PCBADM architecture; Spring framework; Web application system; development efficiency

* 收稿日期:2020-04-03

基金项目:四川省教育厅科研计划项目(16ZA0354,18ZA0421); 四川革命老区发展研究中心项目(SLQ2019B-15); 四川旅游发展研究中心项目(LY20-44); 四川文理学院博士专项科研基金项目(2019BS006Z)

作者简介:梁 弼(1982—),男,四川南充人,副教授,博士,研究方向:智能信息处理与应用软件

0 引言

目前,分层架构设计思想已在 Web 应用系统研发中得到了广泛使用,并且 J2EE 三层 Web 应用架构是当前主流的多层架构,它把一个完整的 Web 应用系统划分为三层,从上到下依次为表示层、业务逻辑层及数据访问层,这三层分别承担特定的任务,而且不同层的任务采用不同的技术来实现.其中,表示层的任务由 Struts 来完成,业务逻辑层的任务由 Spring 来承担,而数据访问层的任务则通过 Hibernate 来实现,各层之间相互协作一起完成整个系统的所有功能^[1].这种以 Struts、Spring 和 Hibernate 为关键技术的三层 Web 应用架构被称为经典 J2EE 三层架构,它有利于 Web 应用系统的分析、设计、实现、部署和维护等,目前已广泛应用于各种 Web 应用系统,譬如网上购书系统、在线学习平台等^[2].

但是,由于经典 J2EE 三层架构所使用的 Struts、Spring 和 Hibernate 三种技术来源于不同公司,其本身是三种不同类型的开源框架,分别用于实现 Web 应用系统中三层各自所承担的不同任务,当开发人员进行系统整合时往往会出现 Jar 包、XML 配置文件以及代码不兼容等异常情况,从而导致系统难以整合,进而延长系统开发时间,间接增加系统开发成本.此外,交付后的系统还存在可扩展性差、可维护性弱等问题,并且这些问题目前在大规模企业级 Web 应用系统研发中越发明显.

为了有效解决这些问题,本文有机融合三层架构和 MVC 模式,提出了一种以 Spring 框架为基础的轻量级 PCBADM 架构,并将它应用于红色遗址保护系统等案例,实际使用证明了其正确性、可行性和有效性.

1 基础知识

1.1 三层架构

三层架构是目前使用最为普遍的一种多层架构.其中,表示层为用户可以直接访问和交互的层次,用于显示数据、接收用户输入的数据以及为用户提供一种交互式操作界面.业务逻辑层是系统架构中核心的部分,封装了业务逻辑、领域概念、数据访问逻辑等,主要集中在业务规则的制定、业务流程的实现等.数据访问层主要是负责访问数据,可以访问数据库系统、二进制文件、文本文档以及 XML 文件等^[3].三层中有些层次可以进一步划分,使它变为更多层的架构模型,譬如本文从业务逻辑层分离出控制层和域模型层.并且,各层的任务可以采用不同技术来实现,目前常用的技术是

Struts、Spring 和 Hibernate,即经典 J2EE 三层架构.

1.2 MVC 模式

MVC(Model-View-Controller)是目前流行的一种软件设计模式,已广泛应用于各类应用系统,它由 Model、View 和 Controller 三个组件组成^[4].其中,Model 处理应用程序的数据逻辑,View 处理数据显示,Controller 处理用户与 Web 应用系统的数据交互. MVC 的目标是有效分离 Model 和 View 的实现代码,灵活地让同一个程序可以使用多种表现形式,譬如一批从后台返回的统计数据可以用折线图、饼状图或柱状图等形式来展示它们. Controller 的作用是确保 Model 和 View 的恰当同步,当 Model 一改变,View 相应地进行同步更新. MVC 的核心思想是将应用系统的视图功能、模型功能和控制功能在不同的层上分别实现.因此,本文恰当利用 MVC 模式的思想 and Controller 组件的功能来设计 PCBADM 架构中的控制层.

1.3 Spring 框架

Spring 框架是轻量级一站式企业应用程序解决方案,它由 Spring Core、Spring AOP、Spring ORM、Spring DAO、Spring Web、Spring Context 和 Spring Web MVC 七个模块构成^[5].由于不同模块承担不同任务,在具体应用中研发者可以根据需要来选择所需的模块,因此本文所提出的 PCBADM 架构主要由 Spring Core 模块、Spring Web MVC 模块和 Spring DAO 模块组合而成.其中, Spring Core 是 Spring 框架最基本、最核心的部分,它提供了依赖注入 DI 的功能以及对 Bean 容器的管理功能. Spring DAO 实现了对 JDBC 轻量级封装,用以提供对 JDBC 操作的支持. Spring Web MVC 提供了一个完整的 MVC 解决方案,通过使用该模块来开发 Web 应用系统能够很好地与 IoC 容器相结合.

2 PCBADM 架构研究

2.1 PCBADM 架构的构建

本文基于经典 J2EE 三层架构和 MVC 模式,并以开源的 Spring 轻量级框架中三个模块(即 Spring Core、Spring Web MVC 和 Spring DAO)为核心,同时有效融合 Spring IoC/DI、Spring MVC 和 Spring JDBC 等 Spring 框架相关技术构建了轻量级的 PCBADM 架构,即表现层(P:Presentation layer)、控制层(C:Control layer)、业务逻辑层(B:Business layer)、数据访问层(A:Access layer)、数据层(D:Data layer)和域模型层(M:Model layer).其中, Spring Core 模块承担业务逻辑层任务,使用 Spring IoC/DI 等技术来实现^[6]; Spring Web

MVC 模块承担控制层任务,采用 Spring MVC 框架技术来完成^[7];Spring DAO 模块承担数据访问层任务,使用 Spring JDBC 技术来实现^[8].其具体架构设计如图 1 所示^[9].

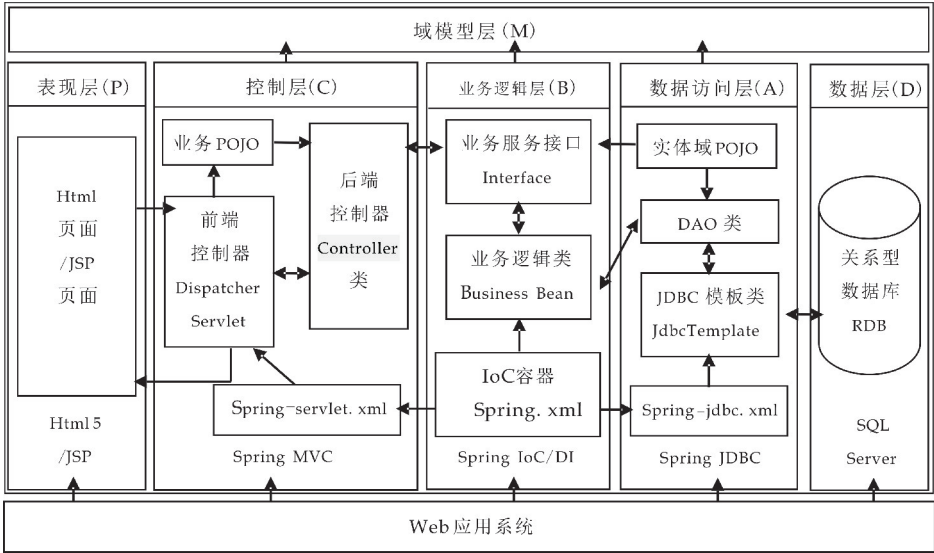


图 1 PCBADM 架构图

由图 1 可见,该多层架构主要使用 Spring 框架的相关技术来完成,相对经典 J2EE 三层架构而言,它所使用的技术更为单一,当后期进行系统整合时不管是代码整合还是 XML 配置整合都更容易,并能有效避免不同框架技术整合时 Jar 包、XML 文件等不兼容情况出现.同时,该多层架构是一种弱耦合结构,层与层之间的依赖是向下的,下层对上层来讲是透明的,改变上层的设计对于其调用的下层而言没有任何影响,这不仅有力地提高了各层实现的灵活性,而且恰当地实现了软件设计目标—高内聚低耦合,这有利于 Web 应用系统后期的扩展和维护.

2.2 PCBADM 架构各层功能及技术

表现层(P)是用户接口(即 Web 界面),用于接收用户输入的数据以及显示后台返回的响应结果,这主要通过 Html5 或 JSP 等技术来实现.控制层(C)接收来自于表现层的用户请求,并对请求信息进行转发控制,然后调用业务逻辑层相应的业务 Bean 完成具体事务,最后再将处理结果返回到表现层,其作用相当于传统的 Servlet,因此该任务主要由 Spring MVC 来完成^[10].业务逻辑层(B)处于控制层和数据访问层之间,在数据交换中起着承上启下的作用,它包含具体应用的业务对象、业务规则和业务服务,完成特定的业务逻辑功能,并封装成 JavaBean 组件交由 Spring IoC 容器进行管理^[11].这样通过使用 IoC 容器,并利用 DI 的方式,可以有效实现业务对象之间的解耦和业务 Bean 之间的交互.

数据访问层(A)是连接数据库的接口,负责从一个或者多个数据库中查询或者更新数据的一组

类或组件,用来定义、添加、查找、修改及删除数据,并管理应用服务对数据的请求操作,这由 Spring JDBC 来承担.数据层(D)是系统状态持续性的实际表现,它为整个 Web 应用提供数据服务,数据服务一般都涉及大存储量的数据资源,必须借助外部存储工具来实现,本架构通过关系型数据库管理系统(SQL Server)来完成.域模型层(M)是业务领域相关对象的 OO 表现,担负着各层次及模块间传递数据的职责,它贯穿于 Web 应用系统的全过程,此架构通过简单的 POJO 来实现.

由此可见,PCBADM 架构将一个完整的 Web 应用系统恰当地划分为六个层次,而且每一层完成各自特定的任务,其各层主要功能及相应的实现技术可概括如表 1 所示,并且各层各司其职但又一起协作地实现整个 Web 应用系统的功能.

表 1 PCBADM 架构各层的主要功能及技术		
层次名称	主要功能	实现技术
表现层(P)	接收用户输入信息以及显示后台返回的结果.	Html5/JSP 等
控制层(C)	接收、解析及转发用户请求,并将业务逻辑层处理的结果返回到表现层.	Spring MVC
业务逻辑层(B)	完成应用系统具体的业务逻辑功能.	Spring IoC/DI
数据访问层(A)	负责从一个或者多个数据库中取出业务数据或者修改业务数据.	Spring JDBC
数据层(D)	完成数据的存储管理.	SQL Server
域模型层(M)	负责各层次间数据的封装及传递.	POJO

3 PCBADM 架构的使用

红色遗址是革命先辈留给我们的红色资源,应该使用先进的信息技术加以保护,进而提高红色遗址数字化保护水平^[12]. 基于此,本文把所提出的 PCBADM 架构应用于红色遗址保护系统,以该典型案例来证明其可行性和有效性. 根据上图 1,首先把该保护系统划分为表现层、控制层、业务逻辑层、数据访问层、数据层和域模型层,然后依据 PCBADM 架构所需的技术,以 MyEclipse 2018 为开发平台, Tomcat 8.5 为后台服务器,并基于 Java 语言,使用 Spring IoC/DI、Spring MVC、Spring JDBC、JSP 以及 Html5 等技术,按照图 1 的层次关系依次实现红色遗址保护系统各层功能.

3.1 表现层(P)的实现

该保护系统表现层的展示功能主要通过 Html5、JSP 等技术来完成,并恰当融合 Web3D 等技术实现红色遗址 360 度全景漫游来增强用户体验. 本系统主要的表现层页面有 index.html、hongYiXiangQing.html、chaKanWeb3DHongYi.html、chaKanWeb3DHongYi_jianmenguananyizhi.html、zhuCe.jsp、dengLu.jsp、yongHu.jsp、guanLiYuan.jsp、hongSeXinWen.jsp 和 pingLun.jsp 等.

3.2 控制层(C)的实现

该保护系统的控制层负责对用户 Http 请求的转发控制,主要通过 Spring MVC 来实现. 而且 Spring MVC 能很好地支持多种表现层技术,能将表现层和控制层进行恰当集成,有效实现两层之间的数据通信. 本系统主要的控制文件有 HongYiController.java、YongHuController.java、GuanLiYuanController.java、HongSeXinWenController.java、PingLunController.java、TuPianController.java 及 Web3DHongYiController.java 等,其中 HongYiController.java 的核心伪代码形式如下,其它控制文件形式类同,并完成相应的 Spring-servlet.xml 配置^[13].

```
..... @ Controller @ RequestMapping ( "/"
hongyi")
public class HongYiController {
@RequestMapping("/center") public String center() {return "hongyi";}
@InitBinder public void initBinder(WebDataBinder binder) {binder.registerCustomEditor(.....);}
}.....
```

3.3 业务逻辑层(B)的实现

该保护系统的业务逻辑层实现系统具体的业

务功能,主要采用 Spring IoC/DI 技术来实现,其目标是简化业务 Bean 的编写和对这些 Bean 的管理. 本系统的业务 Bean 主要有 HongYiService.java、YongHuService.java、GuanLiYuanService.java、HongSeXinWenService.java、PingLunService.java 和 TuPianService.java 等,其中 HongYiService.java 的主要伪代码如下,其它业务 Bean 编写类同.

```
public class HongYiService implements HongYiServiceInterface{.....
public void saveHongYi(HongYi hongYi) {
hongYiDAO.savehongYi(hongYi); }
public List<HongYi> getHongYiAll() {return hongYiDAO.getHongYiList();}.....}
```

此外,业务逻辑层还有一个关键任务是配置 ApplicationContext 应用上下文——Spring.xml,该配置文件是整个系统的基础,通过它能恰当地将上下各层融合在一起,其配置模板结构如下^[14]:

```
<beans xmlns=http://www.springframework.org/schema/beans.....
xsi:schemaLocation="http://www.springframework.org/schema/beans.....">
<context:component-scan base-package="hong.hongYi"/>
<bean id="ds" class="org.apache.commons.dbcp.BasicDataSource"...../>
<bean id="jt" class="org.springframework.jdbc.core.JdbcTemplate" p:dataSource
-ref="ds" />.....</beans>
```

3.4 数据访问层(A)的实现

该保护系统的数据访问层承担对数据库中数据的访问操作,主要使用 Spring JDBC 来完成. 本系统的核心 DAO 类有 HongYiDAO.java、YongHuDAO.java、GuanLiYuanDAO.java、HongSeXinWenDAO.java、PingLunDAO.java、TuPianDAO.java 等,其中 HongYiDAO.java 里获取所有红色遗址信息的关键伪代码格式如下,同样需完成相应的 Spring-jdbc.xml 配置^[15].

```
public class HongYiDAO implements HongYiDAOInterface{.....
public List<HongYi> getHongYiList() {
return (List<HongYi>) jdbcTemplate.query("select * from hongYiTable", new HongYiRowMapper());.....}
```

3.5 数据层(D)的实现

该保护系统的数据层负责对系统中持久化的数据进行管理,并通过传统的关系数据库 SQL

Server 2012 来实现. 根据需求分析, 得到本系统的数据库 hongYiDB 主要包含的数据表有 hongY-iTable、yongHuTable、guanLiYuanTable、hong-SeXinWenTable、pingLunTable 和 tuPianTable 等. 其中, yongHuTable 的字段为 (id, yNumber, yPassword, yPhoto, ySex, yBirth, yAddress, yMail, yStatus, zcTime……), 其它表的字段根据需求来类似设计并使用 SQL Server 2012 来实现.

3.6 域模型层(M)的实现

该保护系统的域模型层使用 POJO 类来对各层交互的临时数据进行封装和传递, 其主要 POJO 有 HongYi. java、YongHu. java、GuanLiYuan. java、HongSeXinWen. java、PingLun. java 和 TuPi-an. java 等, 其中 GuanLiYuan. java 核心代码格式如下, 其它 POJO 类似.

```
public class GuanLiYuan {
private Integer id; private String gName; private
String gPassword;……
public void setId(Integer id) {this.id = id;}
public Integer getId() {return id;}
其它属性的 setter/getter 方法……}
```

4 PCBADM 架构使用结果分析

本文使用所提出的 PCBADM 架构来设计和实现红色遗址保护系统, 并与经典 J2EE 三层架构在相同环境下开发本案例进行对比实验.

4.1 开发环境

硬件环境为 Intel Core i5-8300H @ 2.30GHz, 8GB RAM, 1TB HDD, 128GB SSD, 100 Mb/s Ethernet 等, 软件环境为 Microsoft Windows 10, SQL Server 2012, JKD 1.8, MyEclipse 2018, Tomcat 8.5, Spring 4.3, Spring MVC 4.3, Spring JDBC 4.3, Struts 2.5, Hibernate 5.2, Dream-weaver CS6 等.

4.2 对比标准

开发时间: 软件生成周期中开发软件阶段所用的时间.

代码行数: 源程序代码行的总数量.

配置文件: 一种为计算机程序配置参数和设置初始值的计算机文件.

软件大小: 软件在计算机磁盘里面所占有的空间.

整合出错率: 软件开发后期各模块整合时出错的几率, 出错率 = 出错值 / 正确值 * 100%.

4.3 实验结果

相同的软硬件环境下, 使用 PCBADM 架构和经典 J2EE 三层架构来开发红色遗址保护系统, 在

开发时间、代码行数和配置文件等标准所得到的实验数据如表 2 所示.

表 2 两种架构应用比较

架构类型	核心技术	开发人员 / 个	开发时间 / 天	代码行数 (KLOC)	配置文件 (种类)	软件大小 (GB)	整合出错率 / %
经典 J2EE 三层架构	SSH	7	158	17.84	5	3.57	26.41
PCBADM 架构	Spring	7	102	9.75	2	1.84	10.59

由上表 2 可得, 与经典 J2EE 三层架构相比, 使用 PCBADM 架构来开发红色遗址保护系统所使用的开发周期缩短了约 35.4%, 整合时的出错率减少了约 15.8%. 并且, 我们将该多层架构应用于其它 Web 应用系统 (如红色文物展示系统、红色景点旅游系统等) 也得到类似的结果.

通过在多个 Web 应用系统上进行实践, 结果证明使用 PCBADM 架构来开发 Web 应用系统具有如下优点:

(1) 设计更加清晰: 该多层架构基于目前主流的三层架构和 MVC 模式来设计, 它将一个完整的 Web 应用系统按其功能合理地划分为六个层次, 避免了传统三层架构分层不够明晰的缺陷.

(2) 开发时间更短: 该多层架构清晰的分层设计使项目分工更为明确, 六层中每一层由不同类型的技术人员负责, 六个层次所对应的模块可以并行开发, 且互不影响, 这有效缩短了系统的开发时间.

(3) 整合更加容易: 由于该多层架构的核心层主要使用 Spring 相关技术来实现, 不论是代码编写还是 XML 配置所涉及的技术都比较单一, 很少出现整合不兼容的情况, 这有效降低了系统整合的出错率.

(4) 软件体积变得更小: 从实际的案例开发可看出, 该多层架构提高了代码的复用率, 并且通过充分使用 Spring 的新服务 (如 Annotation 等) 以及 IoC 容器的强大管理功能, 可以在很大程度上缩减程序的代码量及配置量, 这使得所开发出来的 Web 应用系统体积变得更小.

(5) 更易于扩展和维护: 由于各层之间是弱耦合, 使得模块与模块之间联系比较弱, 当对某一模块做修改时并不会影响到其它模块, 这有利于系统后期的扩展和维护, 但会导致系统总体性能有所下降.

5 结论

目前, 设计合理恰当的多层架构已成为开发 Web 应用系统中一个重要的过程, 架构设计的优劣将直接影响着系统后期的开发与维护. 本文不仅提出了一种新的轻量级 PCBADM 架构, 而且将其应用于红色遗址保护系统典型案例中. 通过在多个

类似案例上进行反复实践,结果都证明该多层架构能有效提高代码复用性和应用系统的可维护性,并能恰当减少数据描述和应用操作之间的耦合度。

而且,基于该多层架构来开发 Web 应用系统,这在一定程度上是软件开发思想的一个进步,它进一步解决了软件开发中模块间的耦合性、模块整合时的兼容性问题,为开发配置量少、代码清晰和可扩展性良好的系统提供了基本思想。然而,分层过多在一定程度上会降低系统性能,所以在分层架构设计中应该恰当地把握一个度,这是我们后续需要深入研究的内容。

参考文献

[1] Yang L T. Management system of teaching resource based on SSH framework[C]//Proceedings of 2012 National Conference on Information Technology and Computer Science(CITCS 2012). Beijing, China: Beijing Jiaotong University, 2012; 803-806.

[2] Wang Z H, Li X P. Five-layer Web development model based on J2EE architecture[C]//2nd International Conference on Science and Social Research (ICSSR 2013). Beijing, China: Atlantis Science Co. Ltd, 2013; 290-293.

[3] 王 雷, 王智广. 改进的三层架构的研究与应用[J]. 计算机工程与设计, 2017, 38(7): 1 808-1 812.

[4] Wu M. Design and implementation of J2EE and MVC model based enterprise information management system [C]//IEEE 2016 International Conference on Intelligent Transportation, Big Data & Smart City (ICITBS). Washington, USA: IEEE Computer Society, 2016: 1-6.

[5] Spring Reference Documentation. Introduction to the Spring framework [EB/OL]. <https://docs.spring.io/spring/docs/>, 2019-08-02.

[6] 梁 弼, 王光琼, 邓小清. 基于 Spring 框架的 Web 应用轻

量级 3S 解决方案[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2018, 37(3): 78-82.

[7] 徐金虎, 宋 斌, 丁 锐. Spring MVC+Hibernate+jQuery 模式开发框架应用研究[J]. 自动化技术与应用, 2015, 34(3): 42-46.

[8] Spring JDBC Reference Documentation. Introduction to the Spring JDBC [EB/OL]. <http://docs.spring.io/spring-data/jdbc/docs/>, 2019-08-02.

[9] Zahra A K, Mohammad A A. A multi-layer architecture for intrusion tolerant Web services[J]. International Journal of U & E Service Science & Technology, 2015, 2(2): 73-80.

[10] Zhang D D, Wei Z Q, Yang Y Q. Research on lightweight MVC framework based on Spring MVC and Mybatis [C]//IEEE 2013 6th International Symposium on Computational Intelligence and Design. Washington, USA: IEEE Computer Society, 2013: 350-353.

[11] Mukherjee A, Tari Z, Peter B. A Spring based framework for verification of service composition[C]//IEEE 2011 International Conference on Services Computing. Washington, USA: IEEE Computer Society, 2011; 258-265.

[12] 贾 敏. 新时期红色文化遗址保护与利用的创新研究——以叶挺独立团团部旧址为例[J]. 自然与文化遗产研究, 2019, 4(6): 103-107.

[13] Liang B. The study and application of the new control layer for enterprise-class web applications[J]. Journal of Computers(taiwan), 2017, 28(6): 151-162.

[14] Pan H L, Chen J, Wu C H. The network platform based on Struts2+JPA+Spring Framework[C]//IEEE 2010 International Conference on Educational and Information Technology. Washington, USA: IEEE Computer Society, 2010: 69-71.

[15] 梁 弼. 一种简捷的数据持久层解决方案[J]. 现代电子技术, 2016, 39(14): 84-86, 91.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 165 页)

[13] Li X, Hu X, Yang J. Spatial group-wise enhance: Improving semantic feature learning in convolutional networks [EB/OL]. <https://arxiv.org/pdf/1905.09646v2.pdf>, 2019-05-25.

[14] Li S, Deng W, Du J P. Reliable crowdsourcing and deep locality-preserving learning for expression recognition in the wild[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Piscataway: IEEE Computer Society, 2017; 2 584-2 593.

[15] Lucey P, Cohn J F, Kanade T, et al. The extended cohn-kanade dataset(ck+): A complete dataset for action unit and emotion-specified expression[C]//Computer Vision and Pattern Recognition Workshops (CVPRW). San Francisco: IEEE Computer Society, 2010: 94-101.

[16] 胡正平, 刁鹏成, 张瑞雪, 等. 基于注意力机制的时间分组深度网络行为识别算法[J]. 模式识别与人工智能, 2019, 32(10): 892-900.

[17] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G. ImageNet classific-

ation with deep convolutional neural networks[J]. Advances in Neural Information Processing Systems, 2012, 25(2): 1 097-1 105.

[18] Wang T, Qin Z, Zhu M. An ELU network with total variation for image denoising[C]//International Conference on Neural Information Processing. Springer: Cham, 2017: 227-237.

[19] Ioffe S, Szegedy C. Batch normalization: Accelerating deep network training by reducing internal covariate shift[C]//International Conference on Machine Learning. New York: ACM, 2015: 448-456.

[20] Mollahosseini A, Chan D, Mahoor M H. Going deeper in facial expression recognition using deep neural networks [C]//2016 IEEE Winter Conference on Applications of Computer Vision (WACV). Los Alamitos: IEEE Computer Soc-iety, 2016: 1-10.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)04-0172-05

Navier-Stokes-Brinkman 方程的后验误差估计

高 亮, 李 剑*

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:Navier-Stokes 方程与 Darcy 方程相结合,建立了非均质多孔介质中渗流的数学模型.在适当的参数下,该方程可以对任意一种流动进行建模,而不需要详细了解这两个区域之间的界面.因此,Navier-Stokes-Brinkman 方程为耦合的 Darcy 和 Navier-Stokes 模型提供了另一种选择.在简要回顾 Navier-Stokes-Brinkman 问题及其离散化过程的基础上,提出了一种基于残差的后验误差估计方法.

关键词:Navier-Stokes-Brinkman 方程; 后验误差估计

中图分类号:O241.1 **文献标志码:** A

The posteriori error estimate for Navier-Stokes-Brinkman equation

GAO Liang, LI Jian*

(School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The paper is about combining Navier-Stokes equation with Darcy equation, a mathematical model of seepage flow in heterogeneous porous media is established. Under proper parameters, the equation can model any flow without knowing the interface between the two regions in detail. Therefore, Navier-Stokes-Brinkman equation provides another option for the coupled Darcy and Navier-Stokes models. Based on a brief review of Navier-Stokes-Brinkman problem and its discretization process, a posteriori error estimation method based on residual error is proposed.

Key words: Navier-Stokes-Brinkman equations; posteriori error estimate

0 引言

多孔介质中流动的模拟有许多应用,包括储层模拟,核废料处理和二氧化碳封存.由于各种原因,这种模拟具有挑战性.首先,区域的不规则性,使模型的几何构建复杂化.其次,地质构造由许多不同的物质组成,具有不同的地质性质.区域内经常出现裂缝和孔洞,改变了有效渗透率.建模这类问题的标准方法是耦合 Darcy 和 Navier-Stokes,并沿着界面执行 BJS 条件^[1-3].自由流区(裂缝、溶洞)采用 Navier-Stokes 模型,而多孔区采用 Darcy 定律模型^[4].然而,在储层中,这两种类型的区域并没有很好地分离,可能很难确定沿界面施加的适当条件.

本文使用 Navier-Stokes-Brinkman 方程对多孔介质中的流动进行建模,该方程将 Navier-Stokes 方程和 Darcy 方程合并为一个方程系统,Navier-Stokes-Brinkman 方程根据系数的不同而

* 收稿日期:2019-12-10

基金项目:国家自然科学基金项目(11771259);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ4039)

作者简介:高 亮(1995—),男,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:偏微分方程有限元方法

通讯作者:李 剑(1977—),男,陕西渭南人,教授,博士,研究方向:不可压缩流高效稳定有限元及有限体积方法、流体/流体耦合、流体/固体耦合、重油新开采方法数值分析,1013039295@qq.com

简化为 Navier-Stokes 方程或 Darcy 方程, 并提出用它来代替耦合的 Navier-Stokes-Darcy 方程. 通过对系数的选择, 该方程可以同时对于自由流动和多孔区域进行建模, 从而解决沿界面的问题.

本文提出了一种基于残差的后验误差估计方法, 并使用该方法对离散化的 Navier-Stokes-Brinkman 问题进行自适应网格细分, 文献中提出了后验误差估计策略^[5]. 与本文工作最接近的是 Burda 等^[6-9]对 Navier-Stokes 方程的估计, 特别是 Burda 在二维空间中推导的 Stokes-Brinkman 问题.

1 Navier-Stokes-Brinkman 方程

给定一连续开域 $\Omega \in R^d$ ($d=2, 3$), 该区域边界 $\partial\Omega$ 满足 Lipschitz 条件. 在 Ω 中, Ω_f 是自由流区域, Ω_p 是多孔介质区域, 且 $\Omega_f \cap \Omega_p = \emptyset$, $\bar{\Omega}_f \cup \bar{\Omega}_p = \bar{\Omega}$. 在自由流区域, 流体的流动情况可以用 Navier-Stokes 方程表示:

$$\begin{cases} -\mu(\Delta u + (u \cdot \nabla)u) + \nabla P = f & \text{in } \Omega, \\ \nabla \cdot u = 0 & \text{in } \Omega. \end{cases} \quad (1)$$

这里 μ 为流体的粘度, u 为流体速度, p 为压力, f 为外力. 式(1)分别是由动量守恒定律和质量守恒定律导出. 在多孔区域 Ω_p 中, 流体流动情况受 Darcy 定律控制:

$$\begin{cases} \frac{K}{\mu}(\nabla p - f) = u, & \text{in } \Omega, \\ \nabla \cdot u = 0, & \text{in } \Omega. \end{cases} \quad (2)$$

这里 K 表示对称正定的渗透率张量. 需要注意的是, 速度 u 和压力 p 与 Navier-Stokes 方程中的相同项不同. 在 Navier-Stokes 方程中, 它们表示流体的实际速度和压力, 而在 Darcy 定律中, 它们表示一些代表性元素体积的平均值.

在 Navier-Stokes-Brinkman 方程中, Navier-Stokes 方程和 Darcy 方程组合成统一的方程组:

$$\begin{cases} -\mu^*(\Delta u - (u \cdot \nabla)u) + \mu K^{-1}u + \nabla p = f, & \text{in } \Omega \\ \nabla \cdot u = 0, & \text{in } \Omega \end{cases} \quad (3)$$

这里 μ^* 表示流体的有效粘度.

纳维尔-斯托克斯流和达西流都是 Navier-Stokes-Brinkman 方程选择适当的 μ^* 和 K 的极限情况:

(1) $\mu^* = 0$ 时, Navier-Stokes-Brinkman 方程会退化为 Darcy 方程;

(2) $K^{-1} \gg 0$ 时, Navier-Stokes-Brinkman 方程会退化为 Navier-Stokes 方程.

由于 μ^* 在多孔区域中对达西定律只有一点微扰的结果, 所以可以在整个领域中选择 $\mu^* = \mu$.

Navier-Stokes-Brinkman 方程的边界条件选

取 Dirichlet 边界条件, 形式如下:

$$u = 0, \text{ on } \partial\Omega \quad (4)$$

为了寻求方程式(3)和式(4)的解, 定义如下空间:

$$X = (H_0^1(\Omega))^d, Y = L^2(\Omega),$$

$$M = \{p \in Y : \int_{\Omega} p dx = 0\}.$$

定义 $X \times M$ 上的双线性形式如下:

$$a(u, v) = \mu \int_{\Omega} (\nabla u \cdot \nabla v + u K^{-1} v) dx$$

$$d(u, q) = \int_{\Omega} q \nabla \cdot u dx.$$

定义 $X \times X \times X$ 上的三线性形式如下:

$$\begin{aligned} b(u, v, w) &= \mu [((u \cdot \nabla)v, w) + \frac{1}{2}((div u)v, w)] \\ &= \frac{\mu}{2}((u \cdot \nabla)v, w) - \frac{\mu}{2}((u \cdot \nabla)w, v). \end{aligned}$$

对于 $u, v, w \in X$, 满足

$$\begin{aligned} b(u, v, w) &= -b(u, w, v), b(u, v, v) = 0, \\ |b(u, v, w)| &\leq N \|\nabla u\|_0 \|\nabla v\|_0 \|\nabla w\|_0. \end{aligned}$$

$$\text{其中, } N = \sup_{u, v, w \in X} \frac{|b(u, v, w)|}{\|\nabla u\|_0 \|\nabla v\|_0 \|\nabla w\|_0}.$$

2 非线性微分方程的后验误差估计

记 $L(U, V)$ 为 U 到 V 的连续线性映射, 其范数记为 $\|\cdot\|_{L(U, V)}$, $I(U, V) \subset L(U, V)$ 为同胚开子集, V 的对偶空间 $V^* : = L(V, R)$, 设 $F \in C(U, V^*)$ 是一个连续可微函数, $DF(u_0)$ 表示 F 在 u_0 处的微分.

引理 1 取 $u_0 \in U$ 使得 $F(u_0) = 0$, 子集 $U_D \subset U, V_D^* \subset V^*$, 满足 $DF(u_0) \in I(U_D, V_D^*)$, 如果 DF 是 Lipschitz 连续的, 给定 $R_0 > 0$,

$$\gamma := \sup_{u \in B(u_0, R_0)} \frac{\|DF(u) - DF(u_0)\|_{L(U, V^*)}}{\|u - u_0\|_U}$$

定义 R_{\min} 形式如下:

$$R_{\min} = \min\{R_0, \gamma^{-1} \|DF(u_0)^{-1}\|_{L(V_D^*, U_D)}, 2\gamma^{-1} \|DF(u_0)\|_{L(U, V^*)}\}$$

对于任意的 $u \in [B(u_0, R_{\min}) \cap U_D]$, 均有下面的结论^[10]

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \|DF(u_0)\|_{L(U, V^*)}^{-1}, \|F(u)\|_{V^*} &\leq \|u - u_0\|_U \\ &\leq 2 \|DF(u_0)^{-1}\|_{L(V_D^*, U_D)} \|F(u)^{-1}\|_{V^*} \end{aligned}$$

上述引理给出了一个构造非线性微分方程后验误差估计的抽象框架, 使用这种误差估计器的一个明显困难是真解 u 未知. $\|DF(u_0)\|_{L(U, V^*)}^{-1}$, $\|DF(u_0)^{-1}\|_{L(V_D^*, U_D)}$, 可分别用 $\|DF(u_h)\|_{L(U_h, V_h^*)}^{-1}$, $\|DF(u_h)^{-1}\|_{L(V_h^*, U_h)}$ 来近似, 这里 u_h 是一个近似解, $U_h \subset U_D \subset U^*$, $V_h^* \subset V_D^* \subset V$ 为适当的有限元空间. 上式可以得到局部的误差估计, 取 $S = \text{supp}\{\phi_i\} \subset V$, 这里 $\text{supp}\{\phi_i\} \subset$

$V \subset \Omega$.

$$\|F(u)\|_{S^*} \leq \|DF(u_0)\|_{L(U,V^*)} \|u - u_0\|_U$$

引理 2 给定 $u_h \in U_h$ 为 $F_h(u_h) = 0$ 的近似解, 其中, $F_h \in C(U_h, V_h^*)$ 是 F 的一个近似. 假设 $R_h \in L(V_h, V_h^*)$ 为限制算子, $\bar{F}_h: U_h \rightarrow \bar{V}_h^*$ 为 F 处在 u_h 处的值, $\bar{V}_h = \text{supp}\{\phi_i\} \subset V \subset \Omega$, Id_V 为 $V \rightarrow V$ 的恒等算子. 则有如下结论

$$\begin{aligned} \|F(u_h)\|_{V^*} &\leq \|(Id_V - R_h)^* \bar{F}_h(u_h)\|_{V^*} + \\ &\|(Id_V - R_h)^* [F_h(u_h) - \bar{F}_h(u_h)]\|_{V^*} + \\ &\|R_h\|_{L(V,V_h)} \|F(u_h) - F_h(u_h)\|_{V_h^*} + \\ &\|R_h\|_{L(V,V_h)} \|F_h(u_h)\|_{V_h^*} \end{aligned}$$

引理 3 存在常数 C_1, C_2 仅取决于定量 h_k , 对于 $K \in T_h, E \in T_h, 1 \leq q \leq \infty$ (q 为向量维数) 以下误差估计是有效的^[11].

$$\begin{aligned} \|v - P_h v\|_{k,q,K} &\leq C_1 h_K^{1-k} \|v\|_{l,K}, 0 \leq k \leq l \leq 2, \\ \|v - P_h v\|_{q,E} &\leq C_2 h_K^{\frac{l-1}{q}} \|v\|_{l,E}, 0 \leq k \leq l \leq 2, \end{aligned}$$

这里 $P_h v$ 是 v 的插值逼近函数, T_h 是一个有限元剖分, K 是有限元剖分的子单元内部, E 是有限元剖分的子单元公共交界.

3 Navier-Stokes-Brinkman 方程后误差估计

本节构造了 Navier-Stokes-Brinkman 方程的误差估计. 令

$$P := Q := X \times M, \|\cdot\|_P = \|\cdot\|_Q = \{\|\cdot\|_1 + \|\cdot\|_0\}^{\frac{1}{2}}.$$

定义式(3)和式(4)的变分形式如下: 对于任意 $(v, q) \in X \times M$

$$\begin{aligned} \langle F([u, p]), [v, q] \rangle &:= \mu((\nabla u, \nabla v) + \\ &K^{-1}(u, v) + ((u \cdot \nabla)u, v)) - \\ &(p, \nabla \cdot v) + (q, \nabla \cdot u) - (f, v) = \\ &a(u, v) - d(v, p) + d(u, q) + \\ &b(u, u, v) - (f, v). \end{aligned} \quad (5)$$

使用混合有限元离散式(5), 并且构造离散的速度空间 $X_h \subset X$ 和离散的压力空间 $M_h \subset M$ 如下:

$$\begin{aligned} X_h &= \{v \in [C^0(\bar{\Omega})^2 \cap X] : v|_K \in P_2(K), K \in T_h\} \\ M_h &= \{q \in [C^0(\bar{\Omega}) \cap M] : q|_K \in P_1(K), K \in T_h\} \end{aligned}$$

其中 $P_1(K)$ 表示一次多项式, $P_2(K)$ 表示二次多项式. $P_2 - P_1$ 有限元对满足 LBB 条件

$$\beta \|q_h\|_0 \leq \sup_{0 \neq v_h \in X_h} \frac{d(v_h, q_h)}{\|v_h\|_1}, \forall q_h \in M_h.$$

则问题的离散化是稳定的.

假设 $\pi_{0,K} g$ 是函数 g 在有限元剖分的子单元 K 上 l 次多项式空间上的投影, 在(4-1)式的基础上, 将 f 替换成 $\pi_{0,K} f$, 定义 \bar{F}_h 如下:

$$\begin{aligned} \langle \bar{F}_h([u, p], [v, q]) \rangle &= \\ \sum_{K \in T_h} \int_K &[-\mu(\Delta u - (u \cdot \nabla)u - \\ &K^{-1}u) + \nabla p - \pi_{0,K} f] v dx + \\ \sum_{E \in T_h} \int_E &\left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial n} - pn \right\} v ds \end{aligned} \quad (6)$$

这里 $\left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial n} - pn \right\}$ 为单元交界处的跳跃, 用来表示边界残差.

$$\left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial n} - pn \right\} \Big|_E = \left(\mu \frac{\partial u}{\partial n} - pn \right)_+ - \left(\mu \frac{\partial u}{\partial n} - pn \right)_-.$$

3.1 能量范数的后验误差估计

本小节主要介绍能量范数中速度和压力的后验误差估计. 定义局部误差指示子如下:

$$\begin{aligned} \eta_K^2 &= h_K^2 \left\| -\mu(\Delta u_h - (u_h \cdot \nabla)u_h - K^{-1}u_h) + \right. \\ &\nabla p_h - \pi_{0,K} f \left. \right\|_{0,K}^2 + \left\| \nabla \cdot u_h \right\|_{0,K}^2 + \\ &h_K \left\| \left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial n} - pn \right\} \right\|_{0,E}^2. \end{aligned}$$

定理 1 记 (u_0, p_0) 是式(2)和式(3)的弱解, (u_h, p_h) 是利用 $P_2 - P_1$ 元所求的逼近解, 且满足

$$\langle F([u_h, p_h]), [v_h, p_h] \rangle = 0,$$

则有如下估计:

$$\begin{aligned} \|u_0 - u_h\|_1^2 + \|p_0 - p_h\|_{0,K}^2 &\leq C_1 \left\{ \sum_{K \in T_h} \eta_K^2 \right\}^{\frac{1}{2}} + \\ C_2 \left\{ \sum_{K \in T_h} h_K^2 \right. &\left. \|f - \pi_{0,K} f\|_{0,K}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

证明: 首先, 证明 F 的导数的存在性, 以及它在 $(u_0, p_0) \in X \times M$ 的邻域中是连续的.

$$\begin{aligned} \langle DF([u, p]), (v, q) \rangle &:= \int_{\Omega} [\mu(\nabla u \nabla v + K^{-1}uv + \\ &(u_0 \cdot \nabla)uv + (u \cdot \nabla)u_0 v) - p \nabla \cdot v + \\ &q \nabla \cdot u] dx = a(u, v) - d(v, p) + d(u, q) + \\ &b(u_0, u, v) + b(u, u_0, v), \end{aligned}$$

由上述定义可知

$$\begin{aligned} \langle F([u, p]) - F([u_0, p_0]), [v, q] \rangle &= DF([u - u_0, p - \\ &p_0]), [v, q] = \int_{\Omega} ((u - u_0) \cdot \nabla)(u - u_0) v dx \leq \\ C \| [u, p] - [u_0, p_0] \|_P^2 &\| [v, q] \|_Q. \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} &\|F([u, p]) - F([u_0, p_0]) - \\ &\lim_{[u,p] \rightarrow [u_0,p_0]} \frac{DF([u - u_0, p - p_0])}{\| [u, p] - [u_0, p_0] \|_P} \| [v, q] \|_P = 0. \end{aligned}$$

故 F 是可微的. 接下来, 证明 DF 是 Lipschitz 连续的.

记 $DF_1(\cdot)$ 为 DF 在 $[u_1, p_1]$ 处的导数. 对于任意 $(v, q) \in Q, (u, p) \in B([u_0, p_0], R_0)$ 有下列估计成立:

$$\begin{aligned} \langle DF_1([u, p]) - DF_0([u, p]), [v, q] \rangle &= \\ \int_{\Omega} (((u_1 - u_0) \cdot \nabla)uv + (u \cdot \nabla)(u_1 - u_0)v) dx &\leq \end{aligned}$$

$$2N \|\nabla(u_1 - u_0)\|_0 \|\nabla u\|_0 \|\nabla v\|_0 \leqslant \\ 2N \|[u_1, p_1] - [u_0, p_0]\|_P \|[u, p]\|_P \|v, q\|_Q$$

由上式可得

$$\frac{\|DF_1([u, p]) - DF_0([u, p])\|_{L(P, Q^*)}}{\|[u_1, p_1] - [u_0, p_0]\|_P} \leqslant \\ 2N \|[u, p]\|_P \leqslant 2N(\|[u_0, p_0]\|_P + R_0) \leqslant \gamma$$

根据 F 和 \bar{F}_h 的定义, 可知

$$\|(Id_P - R_h)^* \bar{F}_h([u_h, p_h])\|_{Q^*} = \\ \sup_{(v, q) \in Q, \|(v, q)\|_Q=1} \left| \sum_{K \in T_h} \int_K [-\mu(\Delta u_h - (u_h \cdot \nabla)u_h - \right. \\ \left. K^{-1}u_h - \pi_{0,K}f)](v - P_h v) dx + \sum_{K \in T_h} \int_K q \nabla \cdot u_h dx + \right. \\ \left. \sum_{E \in T_h} \left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial n} - p_n \right\} (v - P_h v) ds \right| \leqslant C \left(\sum_{K \in T_h} \eta_K^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \|(Id_P - R_h)^* [F_h([u_h, p_h]) - \bar{F}_h([u_h, p_h])]\|_{Q^*} = \\ \sup_{(v, q) \in Q, \|(v, q)\|_Q=1} \sum_{K \in T_h} (f - \pi_{0,K}f)(v - P_h v) dx \leqslant \\ \sum_{K \in T_h} \|f - \pi_{0,K}f\|_{0,K} \|v - P_h v\|_{0,K} \leqslant \\ C \left(\sum_{K \in T_h} h_K^2 \|f - \pi_{0,K}f\|_{0,K} \right)^{\frac{1}{2}}$$

取 $(v_h, q_h) \in X_h \times M_h$,

$$\langle F([u_h, p_h]) - F_h([u_h, p_h]), [v_h, q_h] \rangle = 0$$

因此,

$$\|F([u_h, p_h]) - F_h([u_h, p_h])\|_{Q_h^*} = \\ \sup_{(v, q) \in Q, \|(v, q)\|_Q=1} |\langle F([u_h, p_h]) - F_h([u_h, p_h]), [v_h, q_h] \rangle| = 0.$$

由引理 2 可知 $\|F_h(u_h)\|_{V_h^*}$ 是近似问题的残差, 假设方程式“精确”的, 即

$$\|F_h(u_h)\|_{V_h^*} = 0.$$

将上述不等式结合得到所证结论.

3.2 L^2 范数的后验误差估计

对于速度的 L^2 范数, 考虑如下线性化问题. 寻求 $(\varphi, \xi) \in X \times M$, (u_0, p_0) 是原问题的弱解, 对于某些给定的 $g \in Y$ 和任意 $(v, q) \in X \times M$, 使得

$$a(\varphi, v) - d(\varphi, q) + b(u_0, v, \varphi) + \\ b(v, u_0, \varphi) + d(v, \xi) = (g, v) \quad (6)$$

可知双线性形式 $a(\varphi, v) - d(\varphi, q) + d(v, \xi)$ 是连续的. 由于 Necas 定理, 上式有唯一的对偶解 $(\varphi, \xi) \in X \times M$, 且满足

$$\|\varphi\|_{2,\Omega} + \|\xi\|_{1,\Omega} \leqslant C \|g\|_{0,\Omega},$$

定义残差的 L^2 误差估计量 η_Ω^2 为

$$\eta_\Omega^2 = \sum_{K \in T_h} (\eta_K^2 + \delta_K^2) + \sum_{K \in T_h} \eta_E^2 + \|\nabla(u_0 - u_h)\|_{0,\Omega}^2$$

这里,

$$\eta_K = h_K^2 \|f + \mu(\Delta u_h - K^{-1}u_h - (u_h \cdot \nabla)u_h)\|_{0,K},$$

$$\delta_K = h_K \|\nabla \cdot u_h\|_{0,K},$$

$$\eta_E = h_k^{\frac{3}{2}} \left\| \left\{ \mu \frac{\partial u_h}{\partial n} - p_n \right\} \right\|_{0,E}.$$

定理 2 令 (u_h, p_h) 是 (u_0, p_0) 的近似, 在定理 1 的条件下, 可得结论如下:

$$\|u_0 - u_h\| \leqslant C \eta_\Omega^2.$$

证明: 取 $v = g = u_0 - u_h, q = p_0 - p_h$ 代入式 (6), 可得

$$\|u_0 - u_h\|_{0,\Omega}^2 = a(\varphi, u_0 - u_h) - d(\varphi, p_0 - p_h) + \\ d(u_0 - u_h, \xi) + b(u_0, u_0 - u_h, \varphi) + b(u_0 - u_h, u_0, \varphi),$$

另一方面, 由式 (5) 及其离散形式作差可得

$$a(u_0 - u_h, v_h) - d(v_h, p_0 - p_h) + d(u_0 - u_h, q_h) + \\ b(u_h, u_0 - u_h, v_h) + b(u_0 - u_h, u_h, v_h) = 0,$$

将上述两式求和, 并令 $(v_h, q_h) = (P_h \varphi, P_h \xi)$,

$$\|u_0 - u_h\|_{0,\Omega}^2 = a(u_0 - u_h, \varphi - P_h \varphi) - d(\varphi - P_h \varphi, p_0 - p_h) + d(u_0 - u_h, \xi - P_h \xi) + b(u_0, u_0 - u_h, \varphi - P_h \varphi) + b(u_0 - u_h, u_h, \varphi - P_h \varphi) + b(u_0 - u_h, u_0 - u_h, \varphi) = (f + \mu(\Delta u_h - (u_h \cdot \nabla)u_h - K^{-1}u_h) - \nabla p_h, \varphi - P_h \varphi) - (\nabla \cdot u_h, \xi - P_h \xi) + \sum_{E \in T_h} \left(\left\{ \mu \frac{\partial u_h}{\partial n} - p_n \right\}, \varphi - P_h \varphi \right) + ((u_0 - u_h) \cdot \nabla)(u_0 - u_h), \varphi) \leqslant$$

$$\left(\sum_{E \in T_h} h_K^3 \left\| \left\{ \mu \frac{\partial u_h}{\partial n} - p_n \right\} \right\|_{0,E}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \|\varphi\|_{2,\Omega} + \|u_0 - u_h\|_{0,\Omega} \|\nabla(u_0 - u_h)\|_{0,\Omega} \|\varphi\|_{0,\Omega} + \left(\sum_{K \in T_h} h_K^4 \|f + \mu(\Delta u_h - (u_h \cdot \nabla)u_h - K^{-1}u_h) - \nabla p_h\|_{0,K}^2 \right)^{\frac{1}{2}} +$$

$$\left(\sum_{K \in T_h} h_K^2 \|\nabla \cdot u_h\|_{0,K}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \|\xi\|_{1,\Omega} \leqslant \left[\left(\sum_{K \in T_h} h_K^4 \|f + \mu(\Delta u_h - (u_h \cdot \nabla)u_h - K^{-1}u_h) - \nabla p_h\|_{0,K}^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \right. \\ \left. \left(\sum_{K \in T_h} h_K^2 \|\nabla \cdot u_h\|_{0,K}^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \right. \\ \left. \left(\sum_{K \in T_h} h_K^3 \left\| \left\{ \mu \frac{\partial u_h}{\partial n} - p_n \right\} \right\|_{0,E}^2 \right)^{\frac{1}{2}} + 2^{\frac{1}{4}} \|u_0 - u_h\|_{0,\Omega}^{\frac{1}{2}} \|\nabla(u_0 - u_h)\|_{0,\Omega}^{\frac{3}{2}} \|u_0 - u_h\|_{0,\Omega} \right).$$

由上式可得速度的 L^2 范数的误差估计.

4 数值算例

本节中, 使用两个数值算例去证明本文理论结果的正确性, 并且验证了通过后验误差估计法所得到的误差指示子对于 Navier-Stokes-Brinkman 方程自适应过程的有效性. 自适应网格算法如下:

给定一个网格剖分 T_h , 并计算出每一个子单元 K 所对应的误差指示子 η_K , 再给定一个常数 $\theta \in (0, 1)$.

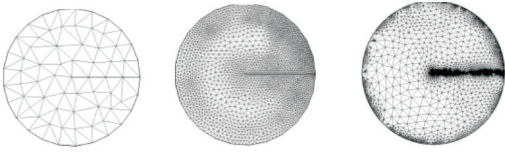
(1) 计算 $\eta_{T, \max} = \max_{K \in T} \eta_K$;

(2) 如果 $\eta_K \geqslant \theta \eta_{T, \max}$, 则对单元 K 进行网格加密. 加密后得到一个新的网格剖分, 返回步骤 (1).

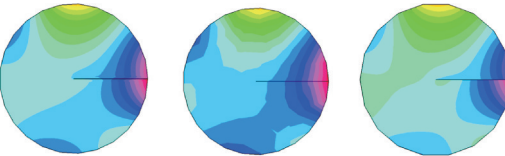
注: 在自适应过程中, 有些单元需要进行粗化处理, 其基本思想是将误差太小的单元聚集在一起.

4.1 圆形区域的数值算例

第一个算例中流体所在的区域为半径为 1 的圆盘,圆心与边界之间有一条裂纹.从初始的网格剖分图 1(a)开始自适应计算,经过两次迭代计算得到了如图 1(b)所示的网格剖分,然后再经一次迭代计算,结果如图 1(c)所示.图 2 所体现的是由于在裂纹处的自适应迭代计算,压力线的剖面变得更加光滑,这也意味着计算结果更加精确.



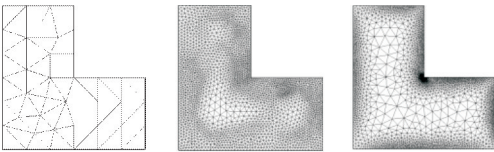
(a)初始剖分 (b)自适应迭代两次 (c)自适应迭代三次
图 1 P_2-P_1 有限元对在圆形区域自适应过程



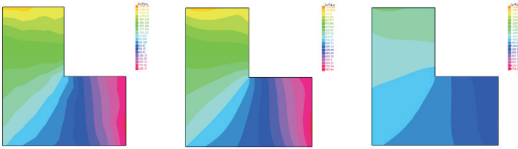
(a)初始剖分 (b)自适应迭代两次 (c)自适应迭代三次
图 2 P_2-P_1 有限元对在圆形区域自适应过程中压力线变化

4.2 L 形区域的数值算例

第二个数值算例中选取了 L 型区域 $\Omega=(0,1)\times(0,0.5)/(0,0.5)\times(0.5,1)$,并且边界为 Dirichlet 边界条件,进行自适应迭代计算,得到如下结果,从初始的网格剖分图 3(a)开始自适应计算,经过两次迭代计算得到了如图 3(b)所示的网格剖分,然后再经一次迭代计算,结果如图 3(c)所示.通过在拐角处进行自适应迭代计算,网格剖分在拐角处进行了加密,计算结果更加精确;同时也避免了因统一加密而导致的计算量的增加.图 4 所体现的是由于在拐角处的自适应迭代计算,压力线的剖面变得更加光滑,这也意味着在计算量小的前提下,得到了更加准确地表示.



(a)初始剖分 (b)自适应迭代两次 (c)自适应迭代三次
图 3 P_2-P_1 有限元对在 L 型区域自适应过程



(a)初始剖分 (b)自适应迭代两次 (c)自适应迭代三次
图 4 P_2-P_1 有限元对在 L 型区域自适应过程中压力线变化

5 结论

本文在混合有限元法的基础上,推导出了 Navier-Stokes-Brinkman 问题的残差型后验误差估计,得到了可计算的范数全局上界以及速度的 L^2 范数的误差估计值,并且利用计算所得的估计值驱动自适应算法去求解 Navier-Stokes-Brinkman 问题,通过数值算例,证实了理论的正确性以及算法的高效性.

参考文献

[1] Todd Arbogast, Dana S Brunson. A computational method for approximating a Darcy-Stokes system governing a porous medium[J]. Computational Geosciences, 2007, 11(3): 207-218.

[2] G S Beavers, D D Joseph. Boundary conditions at a naturally permeable wall[J]. Journal Fluid Mech, 1967, 30(1): 197-207.

[3] J M Urquiza, A Garon, M C Delfour. Coupling Stokes and Darcy equations [J]. Applied Numerical Mathematics, 2008, 58(5): 525-538.

[4] Stephen Whitaker. A theoretical derivation of Darcy's law [J]. Transport in Porous Media, 1986, 5(1): 3-25.

[5] Kenneth Eriksson, Don Estep, Peter Hansbo. Introduction to adaptive methods for differential equations[J]. Acta Numerica, 1995, 4(4): 105-158.

[6] Pavel Burda. An a posteriori error estimate for the Stokes problem in a polygonal domain using Hood-Taylor elements[C]/World Scientific, Proceedings of the 3rd European Conference on Numerical Mathematics and Advanced Applications. London: Brunel Institute of Computational Mathematics, 1999: 448-455.

[7] Pavel Burda. A posteriori error estimates for the Stokes flow in 2D and 3D domains. [J]. Gakuto Int Ser Math Sci., 2001, 21(15): 34-44.

[8] Pavel Burda, Martin Hasal. An a posteriori error estimate for the Stokes-Brinkman problem in a polygonal domain [C]/In Programs and Algorithms of Numerical Mathematics. London: Brunel Institute of Computational Mathematics, 2015: 32-40.

[9] Pavel Burda, Jaroslav Novotny, Bedrich Sousedik. A posteriori error estimates applied to flow in a channel with corners[J]. Math Comput Simulat, 2003, 15(61): 375-383.

[10] R Verfurth. A posteriori error estimates for nonlinear problems finite element discretizations of elliptic equations[J]. Math. Comput, 1994, 33(62): 445-475.

[11] Zhang T, Zhao X, Lei G. A posteriori error estimates of stabilized finite element method for the steady Navier-Stokes problem[J]. Applied Mathematics and Computation, 2019, 45(17): 9 081-9 092.

【责任编辑:陈佳】